



Departamento de Superficies y Recubrimientos
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Simulación de propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas mesoscópicos

Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Físicas por

Ramón Cuadrado del Burgo
Director: **Jorge Iribas Cerda**

Madrid, Enero de 2011

Departamento de Física de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid

A todos aquellos que han hecho posible este trabajo.

En especial, a mi hijo Alejandro

Agradecimientos

Durante la realización de esta tesis he tenido la suerte de “tropezarme” con grandes personas y grandes científicos.

En primer lugar, me gustaría agradecer al Dr. Jorge Iribas Cerdá, director de esta tesis, toda la ayuda recibida durante estos últimos años. Sin él no hubiese sido posible llevar a cabo este trabajo ya que él ha conseguido guiarme por el “buen camino” científico y enseñarme todo lo que se sabe sobre DFT. Además de buen científico es una gran persona, como así lo demostró en algunos malos momentos. Sinceramente, gracias por todo, Jorge.

Tengo que agradecer al Dr. Javier Palomares y al Dr. Federico Cebollada sus sabios consejos que sin lugar a duda me han servido para crecer como persona y como científico. Por cierto Federico, tenemos pendiente una carrerita, por Valdelatas. Un abrazo de corazón para los dos.

Me gustaría agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) la concesión de la beca FPI asociada al proyecto de investigación MAT2004-05348-C04-02 que me ha permitido realizar durante los cuatro años de beca realizar esta tesis.

La investigación científica requiere el apoyo logístico de un número elevado de personas que con su aportación individual hacen posible la finalización de años de duro trabajo. Por ello, quiero agradecer la ayuda recibida por la Dra. María Alonso en el tramo final de esta tesis, así como a la Dra. Oksana Fesenko por rescatarme económicamente durante la redacción de la memoria.

Por supuesto, el día a día no sería posible sin la compañía de todos y cada uno de mis compañeros: en las comidas, en los cafés, en las escapadas a la terracita (tu si que lo sabes bien Cesar), etc. Por todos estos buenos momentos quiero agradecer el apoyo de Elvira, Cesar, Mercedes, Renaud, Lidia, Gonzalo, Lucía, Rocío, Unai (Cuidado con los cubos), Carlos, Juanma, Dani, Leticia, Lidia, Anna, Manu y Felipe. Espero que no se me olvide nadie, de todos modos hago extensible estos agradecimientos a ellas también.

Una parte fundamental durante la tesis se encuentra en la ayuda que te proporcionan las personas más cercanas. Quiero aprovechar la oportunidad pues de agradecer a mi familia su capacidad para aguantar mis malos humores. Ellos han sabido apoyarme en todo momento de un modo incondicional. Gracias a mi madre por estar ahí siempre que la he necesitado, a mi padre Jose por sus buenos consejos, a Yolanda por *aguantarme* que no es tarea fácil, a mis grandes amigos Abel y Paco y por supuesto y no menos importante a mi hijo Alejandro, que su presencia entre nosotros estos primeros años de vida, que han coincidido con el trabajo de tesis, han sido maravillosos.

*Todo debe hacerse en la forma más sencilla posible,
pero no la más fácil.*

A. Einstein

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Resumen por capítulos	5
2. Herramientas teóricas	7
2.1. El problema electrónico	11
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	13
2.2.1. Hamiltoniano de Kohn-Sham	13
2.2.2. Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)	15
2.3. Funcionales de energía de canje y correlación	17
2.3.1. LDA+U	19
2.3.2. Fuerzas de van der Waals	20
2.4. Aproximación del pseudopotencial	21
2.4.1. Pseudopotenciales atómicos	21
2.4.2. Construcción de un pseudopotencial	25
2.4.3. Pseudopotenciales del tipo Kleinman-Bylander	26
2.5. Bases	27
2.6. Hamiltoniano electrónico de SIESTA	29
2.7. Fuerzas atómicas	30
2.8. Funciones de Green	31
2.8.1. Funciones de Green	31
2.8.2. Interfase Green-SIESTA	33
2.9. Métodos de minimización	33
2.9.1. Método de los gradientes conjugados	34
2.9.2. Método del recocido simulado (Simulated Annealing)	34
2.10 Métodos de análisis de la estructura electrónica	36
3. Acoplo Espín-Órbita	39
3.1. Introducción	39
3.2. Origen del acoplo espín-órbita (SO)	41
3.2.1. El momento angular total: $J=L+S$	43

3.3. El Hamiltoniano KS con acoplo SO	45
3.3.1. Obtención del acoplo SO bajo la aproximación del pseudopotencial	45
3.3.2. Espines no colineales	46
3.3.3. Energía debida a la interacción SO	49
3.3.4. Anisotropía magnetocristalina (MCA)	49
3.3.5. Implementación del acoplo SO en el código SIESTA	50
3.3.6. Testeo de la implementación SO	52
3.4. Ejemplos del desdoblamiento SO	52
3.4.1. Átomos aislados	53
3.4.2. Metales de transición 5d: Au y Pt	56
3.4.3. Semiconductores	56
3.4.4. Estados de superficie del Au(111)	57
3.5. Ejemplos de anisotropía magnética	58
3.5.1. MCA en aleaciones metálicas $L1_0$	60
3.5.2. MCA en moléculas magnéticas	65
4. Estudio <i>ab initio</i> de nanopartículas de Au cubiertas con Tioles	67
4.1. Introducción	67
4.2. Detalles teóricos	70
4.2.1. Promedios estadísticos	73
4.3. Estructura de las NPs	74
4.3.1. Modelos estructurales	74
4.3.2. Energías totales y propiedades estructurales	76
4.4. Estructura electrónica	84
4.4.1. Análisis de carga	84
4.4.2. Análisis de la densidad de estados	87
4.4.3. Análisis del enlace	89
4.4.4. Gaps y MOs frontera	91
4.5. Estructura magnética	93
5. Adsorción de CoPc sobre Cu(111)	99
5.1. Introducción	99
5.2. Método teórico	101
5.3. CoPc aislado	104
5.4. 1 ML	105
5.4.1. Geometrías de adsorción	105
5.4.2. Estructura electrónica	110
5.4.3. Simulaciones STM	111
5.5. 2 ML	113
5.5.1. Geometría de adsorción	114
5.5.2. Estructura electrónica	116

6. Conclusiones	119
A. Separación de variables en la ecuación radial de Dirac	121
B. Cálculo explícito de los elementos de matriz SO	123
B.1. Parte no-local	123
B.2. Parte escalar relativista	125
B.3. Fuerzas debidas al acoplo SO	125
B.4. Algunas relaciones útiles	126

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

A finales del siglo XIX, los científicos suponían que la mayoría de los fenómenos físicos presentes en el Universo eran explicables mediante la “Física Clásica”: La Mecánica de Newton, desarrollada en el siglo XVII, proporcionaba un marco totalmente fiable para el tratamiento dinámico de los cuerpos materiales; El desarrollo de la Termodinámica había contribuido a la mejora del motor de vapor y, de hecho, había posibilitado un transporte rápido y económico a través de los continentes; Complementando a la Mecánica Clásica se tenía la Electrodinámica Clásica, que con la contribución magistral que James Clerk Maxwell hizo en la segunda mitad del siglo XIX, unificando la electricidad y el magnetismo, ayudó a dar una explicación inteligible de la naturaleza ondulatoria de la luz.

Por supuesto, aún quedaban algunos fenómenos sin resolver relacionados con la estructura de los átomos o la emisión y adsorción de luz que se produce en estos. Se descubrieron en la Naturaleza ejemplos en los que ciertas variables físicas sólo tomaban valores **cuantizados** o **discretos**, en contraste con la continuidad de valores que se desprendía de la Física Clásica. En 1900 se creía que la luz era una onda, mientras que los electrones eran partículas. En contraposición a esto, Albert Einstein presentó en 1905 su teoría del efecto fotoeléctrico, la cual indicaba que un rayo de luz de frecuencia ν se comporta como si fuese una colección de partículas, cada una de las cuales tiene la energía $E=h\nu$. Con referencia a la naturaleza del *electrón*, se demostró que dispersando un haz de electrones de cantidad de movimiento p mediante una red cristalina de átomos se podían obtener figuras de difracción similares a las obtenidas mediante una onda cuya longitud de onda fuese $\lambda = h/p$. Estos resultados implicaban una “**dualidad onda-corpúsculo**” en la Naturaleza que no podía explicarse mediante conceptos clásicos. La investigación de estos problemas condujo a una revolución en las ideas de la Física gracias a los trabajos de W. Heisenberg, E. Schrödinger, M. Born,

N. Bohr, P. A. M. Dirac y muchos otros científicos dando lugar a un nuevo sistema de Mecánica conocido por el nombre de **Mecánica Cuántica** (MC). Los principios fundamentales de la MC son, en muchos aspectos, totalmente extraños a los conceptos y actitudes de la Física Clásica, pero basándonos en los resultados de los últimos 100 años, podemos afirmar el éxito abrumador de sus predicciones. La MC se hace necesaria cuando el tamaño del sistema es del orden de las dimensiones atómicas; esto es, del orden del Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) o incluso del nanómetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Fenómenos físicos tales como la difracción de electrones, el efecto túnel, los enlaces químicos o el origen del magnetismo entre muchísimos otros son hoy en día campos propios de la MC.

La **Física del Estado Sólido** estudia las propiedades físicas de los sólidos haciendo uso de numerosas ramas de la Ciencia y la Tecnología entre las cuales la MC juega un papel predominante. A la vez que se avanza en el entendimiento de las propiedades de un sólido desde un punto de vista fundamental, también se ha abierto un amplio campo en el diseño y fabricación de materiales “a la carta” controlando su composición y propiedades. La carrera por reducir los tamaños de los dispositivos, optimizando su consumo energético y/o velocidad de transmisión de la señal se inició en el campo de la computación extendiéndose también a otras áreas y en la actualidad representa una de las vías más activas de investigación. Sin embargo, dicha reducción lleva asociada numerosas complicaciones ya que cuando la MC entra en juego no basta con re-escalar los resultados microscópicos sino que aparecen numerosos nuevos fenómenos sin análogo clásico.

De manera general se puede definir el término **nanotecnología** (NT) como la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia a la escala del nanómetro, así como la aplicación de nuevos conceptos y propiedades físicas, químicas, biológicas, mecánicas, eléctricas, etc., que surgen como consecuencia de esa escala tan reducida y que se denominan **efectos cuánticos de tamaño** [1]. Así, ha sido desde hace algunas décadas cuando se comenzó a investigar y fabricar nanoestructuras artificiales, como es el caso de los materiales formados por multicapas o los agregados atómicos denominados **nanopartículas** (NPs). Hoy en día la NT abarca un gran conjunto de sistemas y problemas, de entre los que podemos citar, entre otros muchos, la catálisis, la electrónica molecular, los nanotubos, las multicapas magnéticas, las válvulas de espín, la manipulación atómica, las mismas NPs y más recientemente el grafeno, etc.

Los avances en NT no hubiesen sido posibles sin el trabajo conjunto de científicos experimentales y teóricos. En el primer caso, los sistemas de medida han venido mejorándose permitiendo la medición de fenómenos que involucran muy poca energía a la vez que han aparecido nuevas técnicas que han revolucionado la microscopía tradicional. Podemos destacar la radiación sincrotrón, proporcionando resoluciones energéticas del orden del meV, la nueva generación de microscopios de transmisión

electrónica (TEM) que alcanzan resolución atómica ya de forma rutinaria, o los nuevos microscopios tanto de efecto túnel (STM) como de fuerzas (AFM) que permiten la manipulación atómica así como la adquisición de imágenes en el espacio real con resoluciones nanométricas. Aunque la colaboración entre los experimentales y teóricos no siempre es directa, los segundos tratan de reproducir los resultados experimentales y al revés, los grupos experimentales acuden a simulaciones teóricas que ayuden a explicar sus medidas. Las simulaciones teóricas tienden a menudo a tener un carácter de predicción, de modo que con frecuencia es posible estudiar los parámetros que optimizan cierto dispositivo desde el propio ordenador sin tener que recurrir a costosos experimentos. No es de extrañar que las compañías pioneras en estudios de NT cuenten con un equipo de teóricos en sus laboratorios.

Centrándonos en una descripción teórica de los fenómenos físicos a nivel atómico, se puede decir que a pesar de los enormes avances que se han llevado a cabo en aproximadamente 100 años, aún sigue siendo imposible proporcionar una descripción detallada de un simple trozo de materia. Baste decir que en 1 cm^3 de sólido tenemos del orden de 10^{23} partículas. Resolver el hamiltoniano de tal número de partículas para poder conocer la energía y demás propiedades del sistema, es tarea imposible. Ya P.M.A. Dirac vaticinó poco después de que Schrödinger enunciase las ecuaciones fundamentales de la Mecánica Cuántica [2] la dificultad existente en la descripción cuántica de la materia:

Las leyes necesarias para construir la teoría matemática de una gran parte de la Física y de toda la Química ya son completamente conocidas, y ahora la dificultad estriba unicamente en que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas [3].

Debido a esto, en el estudio de los sólidos nos encontramos con la necesidad de recurrir a métodos aproximados, a veces con aproximaciones muy drásticas y a resolver las ecuaciones involucradas de forma numérica. Estos métodos resultan ser extraordinariamente útiles y poderosos, como lo demuestra la actual capacidad para diseñar dispositivos de estado sólido como pueden ser los transistores, memorias de computadores, diodos de emisión de luz, sensores, etc. Como veremos en el capítulo siguiente, numerosas son las aproximaciones realizadas por los físicos teóricos para poder abordar el problema de muchos cuerpos. Hay que hacer notar, sin embargo, que “resolver” la ecuación de Schrödinger o de Dirac es sólo una parte del problema planteado. Diseñar un modelo adecuado del sistema que se desea estudiar es crucial para poder establecer una conexión útil con el experimento así como la elección de las aproximaciones a emplear nos permitirá o no, predecir correctamente sus propiedades como las energías de enlace, posiciones atómicas, polarizabilidades, etc.

Los avances tecnológicos que han tenido lugar en el campo computacional, sobre todo en el último medio siglo, han permitido una aplicación cada vez más rigurosa

de la MC al estudio de los sistemas nanométricos y de los efectos derivados de su tamaño. Simultáneamente, la creciente capacidad de cálculo de las computadoras ha hecho que se puedan estudiar sistemas cada vez más complejos y se ha elevado el nivel de precisión y exactitud exigido a los cálculos teóricos. Este proceso continúa ya que la potencia y capacidad de los sistemas informáticos sigue en aumento y persiste el desarrollo de nuevos métodos y modelos. Por lo tanto, cualquier clasificación exacta de éstos corre el riesgo de ser incompleta y quedar desfasada en unos pocos años. Sin embargo, puede establecerse una clasificación general de los modelos teóricos más empleados en el estudio de los efectos cuánticos, según el modo en que se describen los distintos constituyentes del sistema.

Los métodos “semiempíricos” introducen gran cantidad de aproximaciones, despreciando el valor de ciertas integrales, sustituyendo otras por parámetros empíricos, ignorando a menudo la autoconsistencia, etc. A pesar de ello, resultan a menudo muy atractivos dado su reducido coste computacional, a la vez que pueden explicar numerosos fenómenos al menos de forma cualitativa. Por otro lado, los llamados métodos *ab initio* parten de principios teóricos y resuelven el problema electrónico de forma autoconsistente introduciendo aproximaciones en ciertos conceptos o en la forma de la solución, pero no hacen uso de parámetros experimentales en los cálculos. A cambio, son computacionalmente muy costosos por lo que no pueden tratar, en general, sistemas de gran complejidad que los semi-empíricos sí pueden. La tarea de escoger uno u otro de estos métodos recae sobre el investigador, quien, en función del sistema y las propiedades que pretende estudiar, debe seleccionar las aproximaciones más convenientes para obtener resultados significativos.

La **teoría del funcional de la densidad** (DFT) proporciona un formalismo sencillo desarrollado en los años 60 por Hohenberg and Kohn [4] y por Kohn y Sham [5], siendo galardonados con el premio Nobel en 1998. La idea fundamental de la DFT es que cualquier propiedad de un sistema de partículas interaccionantes será un *funcional* de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$; esto es, una función escalar de la posición \mathbf{r} determina toda la información del sistema de partículas en lugar de la función de onda total. El principal valor de la DFT es haber hecho accesible el cálculo a nivel *ab initio* de la estructura electrónica de los sólidos así como de su energía total. No es de extrañar por tanto, su implantación en la gran mayoría de los laboratorios teóricos del mundo siendo empleado tanto por físicos como químicos. Si bien la DFT ha resultado enormemente exitosa a la hora de predecir las geometrías de una enorme variedad de sistemas, son también numerosas las excepciones y en dichos casos se suele recurrir a correcciones generalmente denominadas post-DFT y que actualmente son también objeto de mucha investigación.

Mencionamos para terminar, el auge que los sistemas magnéticos están teniendo en diferentes dispositivos actuales, primordialmente (pero no exclusivamente) en el campo de las memorias magnéticas. Esto fue recientemente reconocido con la concesión

del premio Nobel a A. Fert y P. Gruenberg en 2007. La teoría DFT ha jugado también un papel crucial a la hora de entender los fenómenos básicos que regulan la magnetoresistencia (MR) en multicapas magnéticas o válvulas de espín. Pero de nuevo, las deficiencias de la DFT a la hora de tratar sistemas magnéticos en general son bien conocidas.

1.2. Resumen por capítulos

En la presente tesis hemos abordado dos tipos de sistemas bien diferenciados y de amplia repercusión en el campo de la NT. Nos hemos centrado en sus posibles propiedades magnéticas para lo cual, y además con ánimo de obtener un paquete de programación preciso y de amplio espectro de aplicación, hemos implementado el acoplamiento SO en los cálculos. De una parte, las NPs de Au cubiertas con tioles y motivados por las recientes medidas realizadas sobre ellas mediante las cuales se les clasificaban como ferromagnéticas, hemos realizado un exhaustivo estudio de sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas. Por otro, las ftalocianinas son moléculas con un amplísimo rango de aplicaciones. El estudio de su adsorción sobre superficies viene realizándose durante las últimas décadas desde un punto de vista experimental pero, por contra, y debido a su gran tamaño, cálculos teóricos precisos no han sido realizados hasta muy recientemente. En nuestro caso, estudiamos el CoPc, el cual tiene la dificultad adicional de contener un átomo magnético en el centro de la molécula.

En el capítulo 2 mostraré las bases teóricas sobre las que se asienta la totalidad de los cálculos realizados en esta tesis. Resumiremos cómo se puede abordar el cálculo, a nivel cuántico, de las propiedades de un sistema, planteando primero las ecuaciones a nivel general, haciendo un breve resumen histórico de las distintas aproximaciones que se han ido desarrollando para poder solucionar este complejo problema, y posteriormente hacer especial hincapié en la **teoría del funcional de la densidad** (DFT) puesto que ésta es la que se ha empleado a lo largo de toda esta tesis. Más en concreto, y puesto que en esta tesis hemos venido utilizando el formalismo del programa SIESTA, describiremos como las ecuaciones de DFT han sido reformuladas e implementadas en dicho paquete. Discutiremos diferentes detalles del cálculo, tales como: pseudopotenciales, bases, fuerzas, correcciones al canje-correlación, etc. Asimismo, describiremos brevemente el program GREEN y su interfase con SIESTA, ya que ha sido éste el código empleado en todos los cálculos. Si bien en la mayoría de los cálculos el uso de esta interfase equivale a un cálculo SIESTA estándar, GREEN también permite calcular la estructura electrónica de forma autoconsistente para sistemas sin simetría traslacional, como es el caso de una superficie semi-infinita. Finalmente, describiremos los métodos empleados para encontrar las geometrías más estables; esto es, distintos métodos para encontrar el mínimo de la energía total del sistema.

Tras un repaso al formalismo de DFT, se continúa en el capítulo 3 con el desa-

rollo de la parte teórica principal de esta tesis: la obtención del término energético que da cuenta del acoplo **espín-órbita** (SO). Se hará un repaso de su origen así como de las consecuencias que éste tiene en los átomos y en los sólidos. Se evaluará la implementación realizada en la interfase GREEN-SIESTA mediante la simulación de diferentes sistemas en los cuáles la inclusión de este término en el hamiltoniano es importante, como son los desdoblamientos en los espectros atómicos de átomos pesados o en los estados de superficie del Au(111). También hemos estudiado la anisotropía magnética derivada del acoplo SO para diversos sistemas. Existe una implementación en SIESTA “on-site” realizada por Ferrer *et al* [6], sin embargo, nuestra implementación nos permite obtener anisotropías magneticristalinas en sistemas magnéticos.

En el capítulo 4 se estudian las nanopartículas (NPs) de Au cubiertas con tioles. Se hace un análisis detallado de la estructura molecular y electrónica de diferentes configuraciones. Dos son los principales factores que influyen en la estructura molecular final de estas (NPs): la forma en que se reorganizan los átomos de Au del núcleo, y el modo en que se adsorben los tioles en la superficie. Según esto, se mostrará que las NPs sufren una enorme reconstrucción en el proceso de relajación diferenciándolas en tres tipos en función de la forma del núcleo: *esférica*, *tubular* e *icosahédrica*. En cuanto al modo de adsorberse los tioles se observa que se produce en *top*, en *bridge* o formando agregados moleculares más complejos denominados **staples** o **grapas**. Dada la complejidad del espacio de fases estructurales, hemos desarrollado el estudio de las propiedades de estas NPs mediante promedios estadísticos. Se ve que existe una transferencia de carga entre los átomos de Au y los tioles provocada por la pérdida de carga desde los átomos de la superficie hacia los tioles. A partir de las simulaciones realizadas sobre todas las NPs mostradas en esta tesis con la inclusión del acoplo SO, hemos obtenido indicios de la presencia de ferromagnetismo a bajas temperaturas y solo en algunas estructuras que no corresponden, por otro lado, a las más estables.

En el capítulo 5 analizaremos el modo que tienen de adsorberse las moléculas ftalocianinas de Co (CoPc) sobre una superficie de Cu(111). Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo del Prof. Richard Berndt en la Universidad Christian-Albrechts en Kiel. Hemos considerado diferentes posiciones de adsorción y empleado varios funcionales de intercambio y correlación: LDA, GGA y GGA+vdW. Sólo para el último tipo de funcional se reproduce la pérdida de simetría de C_4 a C_2 que presenta esta molécula en las imágenes de STM. Se hace un estudio de la estructura molecular resultante tras realizar la relajación del sistema así como cuáles serán las posiciones de adsorción más favorables. Para ello se evalúan las distancias entre la molécula y la superficie para una monocapa (ML). Además, como parte fundamental del análisis se obtendrán resultados de la estructura electrónica.

Capítulo 2

Herramientas teóricas

En una primera aproximación, se puede considerar que las moléculas y los sólidos están formados por átomos situados en posiciones más o menos fijas denominadas *posiciones de equilibrio*. A su vez, en los átomos constituyentes se pueden distinguir dos zonas: el núcleo compuesto de protones y neutrones, y los electrones “orbitando” alrededor del núcleo. En ausencia de campos externos, la energía total de cualquiera de estos sistemas se puede separar en dos contribuciones generales. Una de ellas se debe a las energías cinéticas de los núcleos y electrones, y la otra se corresponde con las fuerzas de Coulomb entre ellos. Estas últimas se pueden dividir en tres partes: núcleos con electrones, electrones con electrones y núcleos con núcleos.

Si se pudiese calcular exactamente cada uno de los términos de la energía total, se estaría en condiciones de predecir cualquier propiedad de un sistema, diseñar nuevos materiales, además de ahondar en el conocimiento fundamental de los constituyentes de la materia. El principal problema surge cuando las dimensiones del sistema son del orden de los nanómetros ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$), en cuyo caso no se puede llevar a cabo un tratamiento clásico, ya que a esta escala la materia posee propiedades que sólo la Mecánica Cuántica es capaz de explicar. Por ejemplo, la interacción de **canje** y **correlación** (XC) entre electrones, son efectos cuánticos sin análogo clásico, derivados del hecho de que los electrones se comportan como fermiones. Así, el **canje** surge del **principio de exclusión de Pauli** que establece que no es posible que dos electrones en un átomo tengan los mismos números cuánticos. Por otro lado, el movimiento de los electrones está *correlacionado*, es decir, la presencia de un electrón en un lugar del espacio está influenciada por los restantes electrones presentes en el sistema. A estas dificultades se les puede añadir la complejidad matemática que conlleva resolver ecuaciones que den cuenta de todas estas interacciones para N electrones y M núcleos, ya que el número de coordenadas total será $3(N+M)$. Desde los albores de la Física Cuántica, a principios del siglo XX, se han ido desarrollando varios métodos aproximados con el ánimo de resolver estas dificultades y poder predecir el comportamiento de áto-

mos, moléculas y sólidos. La primera aproximación fue hecha por Born y Oppenheimer (BO) [7] en la cual se separan los movimientos de los electrones y núcleos debido a la gran diferencia de masa entre ambos. Los electrones mas livianos que los núcleos, y por tanto más rápidos, se adaptan **instantáneamente** a las posiciones nucleares. Esta aproximación permite separar la energía total del sistema en una contribución nuclear y otra electrónica y resolver cada familia de partículas por separado. Si bien el movimiento de los núcleos se puede abordar cuánticamente mediante formalismos complejos y costosos, lo más común es tratarlos clásicamente dada su gran masa. Para los N electrones interactuantes en presencia del potencial externo generado por los núcleos “fijos” en posiciones determinadas hay numerosos métodos que aproximan la solución mediante cálculos *ab initio*.

Dentro de la aproximación de BO la energía total de un sistema de electrones genérico se puede desglosar en una componente cinética, y otras dos coulombianas de interacción electrón-núcleos e interacción electrón-electrón. Cualquier propiedad del sistema, incluida la energía total, se puede obtener, en principio, a partir de la función de onda total del sistema, solución de la ecuación de Schrödinger. El problema surge cuando el sistema está compuesto por muchas partículas, en cuyo caso, el calculo del *canje* y *correlación* se hace inabordable computacionalmente. Hartree propuso una función de onda producto de funciones monoelectrónicas, lo cual permite obtener un conjunto de ecuaciones cada una de las cuales proporciona la función de onda de cada electrón. En esta aproximación se considera que cada electrón interacciona con los demás electrones considerandolos formando parte de una “nube” de carga electrónica. Esto quiere decir que para resolver las ecuaciones es necesario conocer la densidad de carga de los restantes electrones, es decir, hay que resolver **autoconsistentemente** el sistema electrónico. Esta aproximación no tiene en cuenta el espín y por tanto el principio de exclusión de Pauli. No considera entonces la **antisimetría** que debe tener una función de onda que pretenda describir un sistema de fermiones (electrones). Además, el término debido a la energía cinética en esta aproximación de **electrones independientes** no tiene en cuenta la correlación entre ellos. Para intentar solventar algunas de las fallas de la aproximación de Hartree, se introdujo posteriormente una función de onda antisimétrica formada por un *determinante de Slater* [8] teniendo en cuenta la interacción de canje, pero no la correlación. Este es el formalismo de Hartree-Fock ampliamente empleado en química cuántica durante las últimas décadas [9]. Se idearon diversos métodos para incluir la correlación como por ejemplo la interacción de las configuraciones (CI) proponiendo como función de onda solución de la ecuación de Schrödinger una combinación de lineal de determinantes de Slater de configuraciones excitadas del átomo permitiendo así explorar todos los posibles estados electrónicos posibles. Otro modo de incluir la correlación es añadir un término adicional en el hamiltoniano y tratarlo perturbativamente.

Entre 1964-65 Hohenberg y Kohn [4] y Kohn y Sham [5] publicaron dos artículos en

los que se introdujo una teoría en la que se usaba la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en lugar de la función de onda Φ como variable fundamental. Se la denominó la **Teoría del Funcional de la Densidad** (DFT). En ella, la energía total y cualquier otra propiedad de un sistema cuántico se puede expresar mediante un **funcional**¹ de $\rho(\mathbf{r})$. Kohn y Sham idearon un método basado en la aproximación de electrones independientes con el cual se puede obtener la densidad electrónica a partir de un conjunto de orbitales monoelectrónicos, ψ_i^{KS} , los orbitales de Kohn-Sham (KS), obtenidos tras resolver un conjunto de ecuaciones autoconsistentemente. El funcional de la energía total $E[\rho(\mathbf{r})]$ para un sistema de electrones interactuantes en presencia de un potencial externo se puede escribir como suma de dos contribuciones

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{conocido}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

donde el primer término de la derecha representa las cantidades que se pueden calcular bajo la aproximación de electrones independientes (energía cinética, atracción coulombiana entre electrones y núcleos y repulsión interelectrónica), y el segundo, E_{XC} , las contribuciones cuánticas de canje y correlación no incluidas en el primero. Este último término es el gran desconocido, y durante los últimos cincuenta años se han llevado a cabo numerosos intentos para obtener formas mejoradas para este funcional. La aproximación más sencilla es la **Aproximación Local de la Densidad** (LDA), y consiste en aproximar la contribución del XC en cada punto \mathbf{r} del espacio por la calculada para un gas electrónico homogéneo de densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$. La aproximación LDA proporciona buenos resultados, pero también posee algunos defectos. Por ejemplo, tiende a proporcionar una sobreestimación de las energías de enlace respecto a los valores experimentales, causando un acortamiento en las distancias entre átomos. Además, la auto-interacción electrónica (SI) introducida en el término de repulsión entre electrones no es cancelada bajo LDA. Una corrección natural a la LDA es la **Aproximación del Gradiente Generalizado** (GGA). En ésta se tienen en cuenta las inhomogeneidades de la densidad electrónica de un punto a otro mediante el uso del gradiente, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. En el caso de GGA las energías de enlace tienden a infraestimarse, suponiendo esto un alargamiento de las distancias de enlace. Hay además un tipo de interacción de correlación que LDA y GGA no describen correctamente: las **fuerzas de van der Waals** (vdW). Estas fuerzas son relevantes cuando las moléculas o átomos no están enlazadas químicamente y cuyo rango de actuación es de largo alcance. El origen físico se debe a que la fluctuación en la densidad electrónica de una de ellas creará un campo eléctrico que influirá en la densidad electrónica de la otra. En el apartado 2.3.2 se describirá más en detalle el comportamiento de este tipo de fuerza.

¹Un funcional es una regla que asocia a cada función f un número. Por ejemplo, la función $f(x) = x^3$ toma el valor de 8 para $x = 2$, pero en el caso de tratarse de un funcional $F[f]$, la regla es

$$F[f(x)] = \int_0^2 f(x)dx = \frac{x^4}{4} \Big|_0^2 = 4$$

Por otro lado, la formulación inicial de la DFT no hace referencia al espín del electrón, por lo que es incapaz de tratar sistemas magnéticos. En este sentido se desarrolló la **Aproximación Local de la Densidad de Espín** (LSDA), que desglosa $\rho(\mathbf{r})$ en la suma de cada una de las poblaciones de espín, $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$, pero mantiene cada subespacio de espín independiente del otro, de modo que las ecuaciones de KS se ven poco alteradas. Debido a que la LDA no describe de forma correcta los electrones fuertemente correlacionados en orbitales *d* o *f* en un mismo átomo [10], surge la aproximación LDA+U para tratar en una forma más adecuada la interacción electrón-electrón intra-atómica. En LDA+U se agrega un término adicional basado en el hamiltoniano de Hubbard [11], incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital y del espín con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones *d* o *f* con distinto espín.

Debido a que son los electrones de valencia los que se ven más perturbados cuando los átomos se enlazan entre sí, una simplificación muy frecuente es extraer los electrones más internos (*core*) del cálculo electrónico y reemplazar el potencial que sienten los electrones de valencia por un **pseudopotencial** (PP) que da cuenta del núcleo y del efecto de apantallamiento (*screening*) de los electrones del *core* [12, 13]. La sustitución de los electrones del *core* más el potencial coulombiano del núcleo por un PP implicará una considerable reducción en el coste computacional de los cálculos *ab-initio*. Por ejemplo, para el átomo de Au, con 79 electrones, queda reducido a un cálculo en el que se tuviesen en cuenta tan solo 11.

Las posibles fases estables o metaestables de un sistema corresponden a mínimos globales o locales en su energía total. Para cada caso, el método más apropiado de minimización de la energía es diferente. Para los mínimos locales, lo más eficiente es aprovechar la información que nos dan las fuerzas sobre los átomos –estas son obtenidas a partir del teorema de Hellmann-Feynman– y utilizar métodos basados en el gradiente para encontrar el mínimo local más cercano a una configuración inicial. Por otro lado, para poder discriminar un mínimo global de entre muchos locales, se ha de explorar el espacio de fases a nivel global, para lo que existen diversas técnicas de minimización tales como el **recocido simulado** (SA), **métodos genéticos**, etc.

Existen numerosos códigos que realizan cálculos *ab initio* basados en DFT [14, 15, 16, 17, 18]. Las principales diferencias entre ellos residen bien en el uso o no de PPs, la base empleada para resolver las ec. KS (ondas planas, orbitales atómicos, gaussianas, mezclas de tipos de funciones base, etc.) y los algoritmos numéricos empleados para resolverlas. Por ejemplo, algunos programas que usan ondas planas como base son VASP [14], CASTEP [15], entre otros. Si por el contrario usan orbitales atómicos podemos citar por ejemplo SIESTA [16], OpenMX [17], entre otros. Otro de los códigos más empleados y desarrollados en la actualidad es el GAUSSIAN, basado en una base de funciones gaussianas [18]. Es común encontrar discrepancias en los resultados obtenidos mediante un código u otro, si bien cuando las aproximaciones empleadas

por ambos son las mismas, los resultados deberían de ser idénticos si los cálculos están bien convergidos. A lo largo de esta tesis se ha hecho uso del código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) que tiene como principales aproximaciones el uso de PPs para tratar la interacción de los electrones de valencia con el núcleo y los electrones más internos del átomo, así como el uso de una base reducida de orbitales atómicos numéricos estrictamente localizados.

2.1. El problema electrónico

En ausencia de campos externos, los átomos, moléculas o sólidos están compuestos por electrones y núcleos que interaccionan entre sí debido a las fuerzas de Coulomb. El Hamiltoniano total no relativista de un sistema de N electrones y M núcleos viene dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_I} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\hat{V}_{eI}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{IJ}} \quad (2.1)$$

El primer y segundo término de la derecha, \hat{T}_e y \hat{T}_I , representan la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente. Los tres últimos son las contribuciones a la energía total producidas por las interacciones culombianas entre electrones y núcleos, \hat{V}_{eI} , electrones con electrones, \hat{V}_{ee} y, núcleos con núcleos, \hat{V}_{IJ} . Respecto al origen de coordenadas, \mathbf{r}_i y \mathbf{R}_I representan las posiciones de los electrones y los núcleos, respectivamente. $r_{iI} = |\mathbf{r}_{iI}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ es la posición relativa del electrón i respecto al núcleo I . La distancia entre dos electrones viene dada por $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ y entre los núcleos la fórmula equivalente es $R_{IJ} = |\mathbf{R}_{IJ}| = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$. En la figura 2.1 se puede ver una representación esquemática de un sistema compuesto por dos electrones \mathbf{r}_a y \mathbf{r}_b y dos núcleos A y B .

Como se ha explicado en la sección anterior, la aproximación BO permite desacoplar el movimiento de los núcleos del de los electrones, por lo que para unas posiciones nucleares dadas, \mathbf{R}_I , se tendrá que resolver el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ae} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.2)$$

El subíndice *ae* en el hamiltoniano anterior, *all electron* en inglés, quiere enfatizar el hecho de que a pesar de que se ha realizado la aproximación de BO en 2.1, seguimos teniendo que resolver una ecuación de autovalores con $3N$ variables acopladas $\{\mathbf{r}_i\}$ para los electrones:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ae} \Phi_{ae} = \mathcal{E}_{ae} \Phi_{ae} \quad (2.3)$$

La principal dificultad en la ecuación de arriba proviene del hecho de que los electrones interactúan entre ellos via las fuerzas culombianas y como consecuencia de ello, la presencia de un electrón en una región del espacio esta influenciada por las

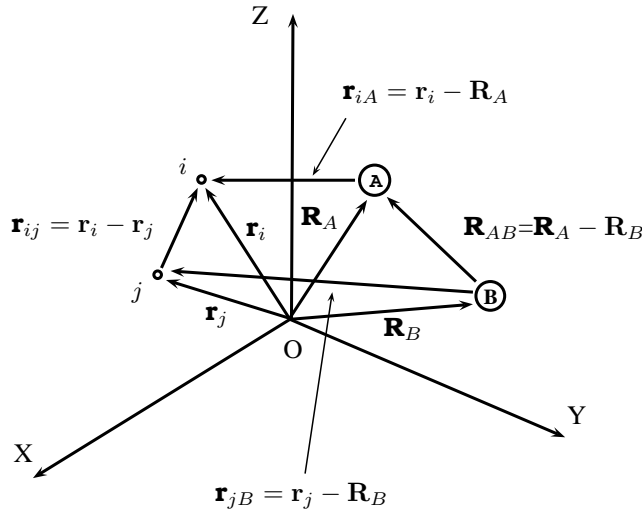


Figura 2.1: Representación esquemática de dos núcleos con un electrón cada uno y sus correspondientes vectores de posición y posiciones relativas. Para los electrones, los vectores de posición respecto al origen de coordenadas vienen dados por \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j . También respecto al origen, los núcleos tendrán vectores dados por \mathbf{R}_A y \mathbf{R}_B . Los vectores relativos entre electrones, electrones y núcleos y núcleos con núcleos vienen proporcionados por: \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{iA} , \mathbf{r}_{jB} , \mathbf{R}_{AB} , respectivamente

posiciones de los otros electrones, sus posiciones, y por tanto sus movimientos están **correlacionados**. En 1928 Hartree propuso una simplificación para obtener la solución a la ecuación 2.3 escribiendo la función de onda *all electron* Φ_{ae} como producto de orbitales monoeléctricos

$$\Phi_{ae}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Además, supuso que cada electrón i -ésimo en el átomo se movería en el campo electrostático medio (clásico) creado por los restantes $N - 1$ electrones, de manera que:

$$\hat{V}_{ee} \approx \hat{V}_{ie} \approx \hat{V}_H(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.5)$$

La aproximación Hartree permite resolver el hamiltoniano 2.2 dentro de la **aproximación de electrones independientes**, de forma que se obtienen las *ecuaciones de Hartree* que para cada estado monoeléctrico ocupado $\psi_i(\mathbf{r})$ es:

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{iI}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

donde ϵ_i es el autovalor para cada ψ_i . El conjunto de ecuaciones 2.6 se resolverá auto-consistentemente. Para ello se elige un conjunto de funciones $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ y se evalúa el potencial Hartree 2.5. Con éste se resuelven las ecuaciones 2.6 y se obtiene otro

conjunto mejorado de funciones de onda ψ_i , que a su vez generarán de nuevo $\hat{V}_H(\mathbf{r})$. El proceso continúa hasta que el nuevo potencial sea el mismo (o muy parecido) que el del paso anterior. Se dice entonces que se ha alcanzado la **autoconsistencia** (SCF).

Dado que los electrones son fermiones, la función de onda total Φ_{ae} en realidad no será un simple producto de funciones monoeléctricas como en la ec. 2.4, sino que debe estar representada por una **función de onda antisimétrica**. El siguiente paso para subsanar en parte esta deficiencia en la aproximación de Hartree consiste en sustituir la función de onda total Φ_{ae} por un *determinante de Slater* [8], que cumplirá con los requerimientos de indistinguibilidad para los electrones. Al conjunto de ecuaciones que se derivan de añadir el canje al potencial Hartree se le denomina sistema de **ecuaciones de Hartree-Fock** (HF). A pesar de la mejora en la descripción inter-eletrónica, la aproximación de HF no incluye la *correlación electrónica*.

Dentro de la aproximación de electrones independientes, la forma exacta del Hamiltoniano electrónico será:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_H + \hat{V}_X + \hat{V}_C. \quad (2.7)$$

donde \hat{V}_X representa el potencial de canje y \hat{V}_C la correlación. Se acostumbra a englobar los dos últimos sumandos en uno solo, $\hat{V}_{XC} = \hat{V}_X + \hat{V}_C$, el **potencial de canje y correlación**. Este término representa la diferencia entre la energía real del sistema y la del sistema de electrones no interactuantes, es decir, incluirá los efectos de canje y correlación no tenidos en cuenta en los otros términos.

Existen diversos métodos que introducen la correlación entre los electrones, de entre los que destacamos la *interacción de la configuración* (CI) que se basa en proponer una función de onda como combinación de varios determinantes de Slater de configuraciones atómicas excitadas permitiendo explorar todos los posibles estados electrónicos.

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

2.2.1. Hamiltoniano de Kohn-Sham

Una forma alternativa de abordar el problema de la resolución de la ec. 2.3 nos lo proporciona la **Teoría del Funcional de la Densidad** (DFT), publicada en 1964 por Hohenberg y Kohn [4] (HK). Principalmente consiste en usar como variable fundamental la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en lugar de la función de onda electrónica Φ_{ae} . Bajo esta teoría cualquier propiedad del sistema que desemos obtener será un **funcional** de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$, y en particular la energía total $E[\rho]$, que, a partir de la ecuación 2.7 vendrá dada por:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{eI}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho]. \quad (2.8)$$

donde $V_{eI}(\mathbf{r})$ es la interacción entre el electrón y el núcleo y E_{XC} es la contribución energética del XC que será discutida en la sección 2.3. A la ecuación 2.8 se le llama funcional de Kohn-Sham [5] para la energía total del sistema electrónico.

Utilizando el cálculo de variaciones para minimizar este funcional con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham [19] bajo la aproximación de electrones independientes.

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} \right] \psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (2.9)$$

con el hamiltoniano de KS dado por

$$\hat{h}^{KS} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} \quad (2.10)$$

y ψ_i^{KS} los *orbitales de Kohn-Sham* y ϵ_i^{KS} los autovalores. La teoría de DFT conlleva dos importantes consecuencias:

1. La energía KS total obtenida se corresponderá con el estado fundamental, no pudiéndose obtener de esta forma estados excitados del sistema.
2. Las funciones de onda de KS que aparecen en las ecuaciones 2.9, ψ_i^{KS} , no tienen significado físico directo, ya que son funciones auxiliares en la construcción ideada por KS que representarán a los orbitales del sistema de electrones no interactuantes, y por tanto no se corresponderán con las funciones de onda de los electrones del sistema real. Nótese, por ejemplo, que ni tan siquiera serán funciones antisimétricas.

Lo que sí tiene significado real será la densidad electrónica, la cual se obtiene mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

donde $n_i(\epsilon_i, T)$ son las ocupaciones de cada estado KS a temperatura kT y vienen dadas por la distribución de Fermi-Dirac: $n_i = 2/(e^{(\epsilon_i - E_F)/kT} + 1)$ donde el factor 2 da cuenta de la degeneración de espín de cada orbital.

La resolución de las ecuaciones de KS 2.9, requerirá un cálculo autoconsistente de los autovalores y las autofunciones. Esquematizando el proceso, inicialmente se propone una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ con la que se forma el operador \hat{h}^{KS} y se resuelve el conjunto de ecuaciones diferenciales 2.9. Una vez hecho esto, se obtienen una nueva ρ y se repite el proceso hasta que las densidades electrónicas entre dos pasos consecutivos no difieran en más de cierto valor elegido, $\delta\rho$. Diremos entonces que se ha alcanzado la **autoconsistencia electrónica**. En la figura 2.2 muestro esquemáticamente cómo se procede en un cálculo típico de autoconsistencia. En general, el ρ_{out} no se usa como ρ_{in} , sino que se mezcla con el anterior ya que si no, el proceso diverge en la mayoría de los casos. Otra forma de realizar la autoconsistencia, y que hemos venido empleando durante esta tesis es mezclar el Hamiltonian de KS en vez de ρ , siguiendo el esquema de la derecha en la figura 2.2.

La energía de KS se puede escribir a partir de los autovalores ϵ_i^{KS} según:

$$E^{KS} = \underbrace{\sum_i n_i \epsilon_i^{KS}}_{(BS)} - \overbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}^{(DC)} + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{IJ}. \quad (2.12)$$

La suma de los autovalores de KS viene dada por

$$\begin{aligned} \sum_i n_i \epsilon_i^{KS} &= \sum_i \langle \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) | [\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eI}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{XC}(\mathbf{r})] | \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= T_e[\rho] + \int V_{eI}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Introduciendo 2.13 en 2.12 se recupera el funcional 2.8. Se acostumbra a denominar a la suma de los autovalores de KS, con el término *Band Structure* (BS), y a los tres siguientes sumandos las *correcciones de doble conteo* (DC) que se produce en la suma de autovalores para los términos hartree y para el intercambio y la correlación. El último término de 2.12 es la interacción culombiana entre iones.

2.2.2. Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)

El formalismo arriba descrito no hace mención alguna al espín electrónico, ya que considera cada orbital degenerado en espín. Se puede extender la DFT para sistemas con **polarización de espín** y así explorar sus propiedades magnéticas.

Una forma práctica y eficiente de introducir el número cuántico de espín en las ecuaciones de KS es la denominada **aproximación local de la densidad de espín** (LSDA). Consiste en desacoplar los espines \uparrow y \downarrow y aplicar las ecuaciones de forma independiente para cada uno. Para ello, será suficiente descomponer la densidad electrónica en sus densidades de espín, $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$. Cada una de estas densidades será construida con los espín-orbitales de KS, que satisfaran las ecuaciones de KS para cada $\sigma = \uparrow, \downarrow$

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC}^\sigma] \psi_i^{KS,\sigma} = \epsilon_i^{KS,\sigma} \psi_i^{KS,\sigma} \quad (2.14)$$

En este caso, los orbitales moleculares de KS, $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$ están formados por dos componentes, en función de σ y se les acostumbra denominar **espinores**. Se les puede representar mediante una matriz columna del modo siguiente:

$$\psi_i^{KS} = \begin{pmatrix} \psi_i^{KS,\uparrow} \\ \psi_i^{KS,\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Vemos que en la aproximación LSDA la energía de canje y correlación para cada espín solo depende de las densidades de carga para dicho espín.

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} n_i^\sigma |\psi_i^{KS,\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.16)$$

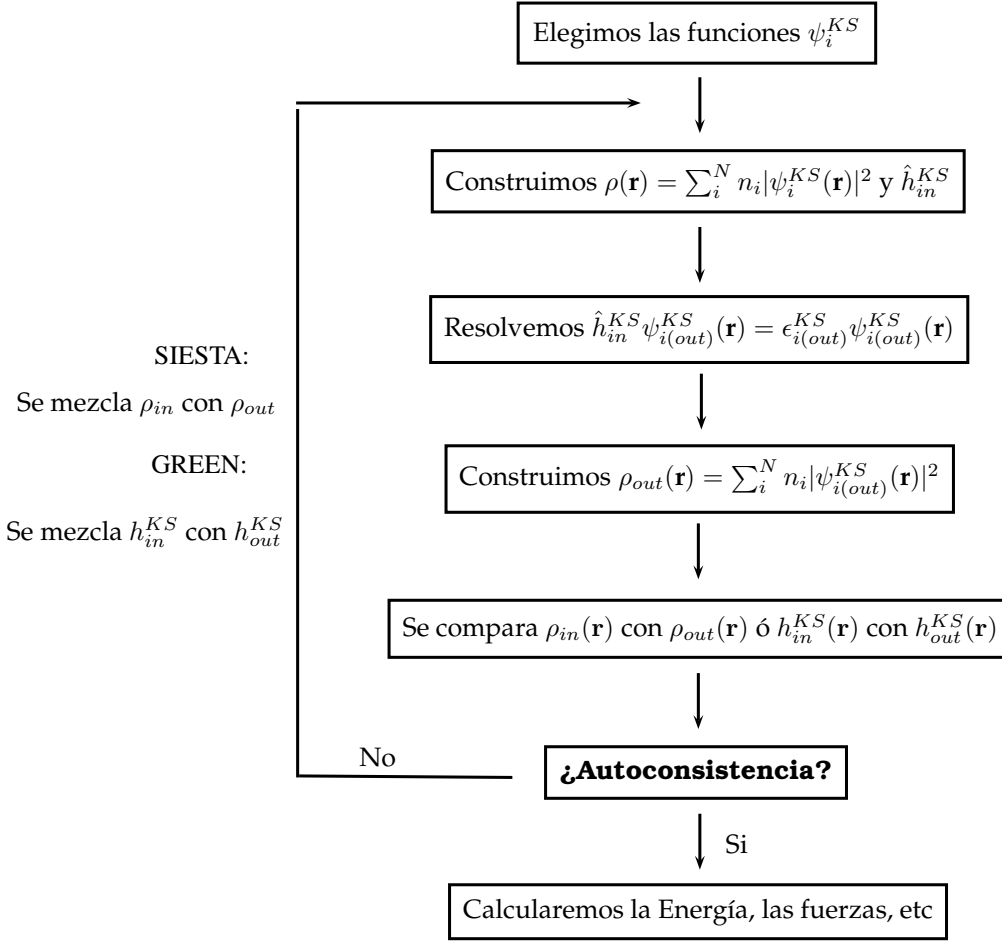


Figura 2.2: Diagrama de flujo para un cálculo DFT autoconsistente.

con n_i^σ el número de ocupación de cada orbital con proyección de espín σ . El número total de electrones en el sistema N vendrá dado por la suma: $N = n^\uparrow + n^\downarrow$.

La energía total en este caso vendrá dada por

$$E^{KS} = \sum_{i,\sigma} n_i \epsilon_i^{KS,\sigma} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] - \sum_{\sigma} \int V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r})\rho^{\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Para sistemas polarizados en espín, los valores de n^σ diferirán, dando un momento magnético (MM) total:

$$MM = n^\uparrow - n^\downarrow \quad (2.18)$$

La LSDA asume espines colineales y no hace mención alguna a la dirección de polarización de espín. En el apartado 3.3.2 veremos como se extiende la DFT al caso más general en el que las direcciones de espín pueden variar de átomo a átomo, mientras que en la sección 3.3.2, se extenderá al caso donde existe interacción entre espines.

2.3. Funcionales de energía de canje y correlación

Dentro de la DFT, la energía de XC es la gran desconocida debido a la complejidad en hallar una expresión para ella. La **aproximación local de la densidad** (LDA) es la más sencilla de las aproximaciones llevadas a cabo para obtenerla. Afortunadamente, se han desarrollado esquemas eficientes que permiten la evaluación de dicho término en función de la densidad electrónica en cada punto, $\rho(\mathbf{r})$, por lo que pueden ser incorporados en la DFT de forma más o menos trivial. Veremos a continuación las dos aproximaciones más comúnmente utilizadas.

Basándose en las ideas originales de Thomas [20] y Fermi [21, 22], Kohn y Sham [5] propusieron que la energía de canje y correlación en el punto \mathbf{r} , depende sólo de la densidad de carga en ese punto, $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, y su valor puede ser aproximado al de un gas homogéneo de electrones (HEG), para el cual la energía XC se conoce con bastante precisión tras complejos cálculos a muchos cuerpos. La contribución energética se puede obtener según:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de canje y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones interactuantes con densidad $\rho(\mathbf{r})$. El potencial de canje y correlación vendrá dado tras hacer la derivada funcional de $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ por

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{d\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.20)$$

Para simplificar la implementación dentro de los códigos de DFT, la E_{XC} se parametriza en función de $\rho(\mathbf{r})$. Existen diferentes parametrizaciones publicadas, pero en nuestro caso hemos realizado todos los cálculos LDA siguiendo el esquema de Ceperley y Alder [23], que es el más típico.

En LDA, E_{XC} tiene carácter **local**, es decir, solo depende del valor de ρ en un punto \mathbf{r} , pero en los sistemas reales la densidad electrónica no es homogénea en la escala de decenas de Å, especialmente cerca de los núcleos. La contribución LDA puede ser, en primera aproximación, corregida incluyendo el gradiente $\nabla\rho$, derivándose la **aproximación generalizada del gradiente** [24, 25, 26] (GGA) que sin entrar en detalles se escribirá como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ suele ser una función analítica dependiente de algunos parámetros. Al igual que la LDA, existen diversas parametrizaciones dependientes del gradiente; en nuestros cálculos GGA hemos usado funcional propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof [25].

Como se ha explicado en el apartado 2.2.2, en sistemas magnéticos se separa la densidad de carga, $\rho(\mathbf{r})$, en dos contribuciones, $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para cada proyección del

espín. Puesto que dentro de la LSDA los espines son independientes, la energía XC se puede calcular por separado para cada espín:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma} \int \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Louie *et al* [27] propusieron una mejora al cálculo del ϵ_{XC} fundamentalmente para sistemas magnéticos mediante las correcciones denominadas del *pseudo-core* (cc). En este esquema, la $\epsilon_{XC}(\rho)$ no se evalúa únicamente para la densidad de carga de valencia, $\rho(\mathbf{r})$, sino que se le suma también la correspondiente a los electrones del core, $\rho^c(\mathbf{r})$, ya que $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}) + \rho^c(\mathbf{r})) \neq \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_{XC}(\rho^c(\mathbf{r}))$. En general, esta corrección sólo será significativa en la región donde exista un solape apreciable entre ambas densidades de carga. Por ello, y puesto que la $\rho(\mathbf{r})$ de valencia suele hacerse cero cerca del núcleo, se acostumbra a reemplazar la densidad del core por una función más suave cerca del núcleo pero idéntica a $\rho^c(\mathbf{r})$ más allá de cierto radio, r_c^{ps} . En la figura 2.3 mostramos un ejemplo para el caso del átomo de Fe, donde hemos elegido $r_c^{ps} = 0.6$ bohr. Podemos ver que en la parte cercana al núcleo que la densidad de carga del core oscila mucho, por lo que ha sido reemplazada por una función mucho más suave. Sin embargo, en la zona de solape entre las densidades de carga del core y de valencia (r entre 0.2 y 1.4), la primera es reproducida fielmente por el cc.

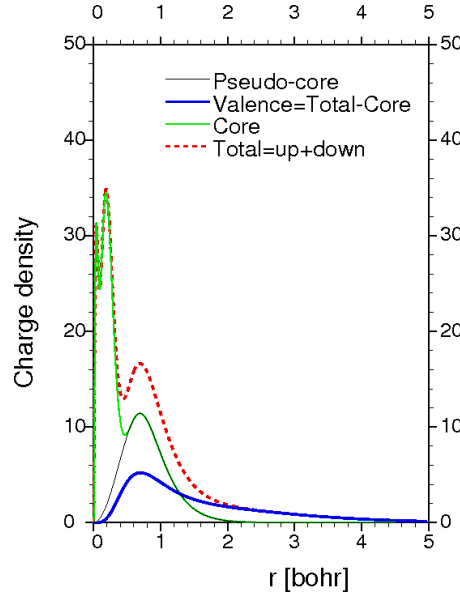


Figura 2.3: Densidades de carga del core (línea verde) y de valencia (línea azul) para el átomo de Fe.

Los funcionales LDA y GGA han venido proporcionando durante las últimas décadas resultados satisfactorios a la hora de interpretar o predecir las propiedades de numerosos sistemas de diferente índole. Existe aún todavía una fuerte controversia so-

bre cual de las dos aproximaciones da resultados más precisos. En general, LDA (GGA) sobrestima (subestima) las energías de enlace a la vez que subestima (sobrestima) las distancias de enlace, pero el grado de desviación respecto de los valores experimentales dependerá del sistema en cuestión. Además, ambas aproximaciones presentan deficiencias bien conocidas, en cuyos casos se hacen necesarias correcciones denominadas post-DFT ya que no dependen explícitamente de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$. La más reportada es la sistemática subestimación de los *gaps* en semiconductores y aislantes, lo cual no es de extrañar si recordamos que la DFT puede aplicarse de forma estricta únicamente para el estado fundamental; los estados excitados correspondientes a la banda de conducción no son descritos de forma adecuada. Los formalismos denominados GW [28] y TDDFT (*time dependent-DFT*) [29] dan cuenta de estos estados excitados, si bien resultan muy costosas computacionalmente y hay pocos grupos en el mundo que las apliquen. En el siguiente subapartado se describirán en más detalle otras dos correcciones post-DFT que se han empleado en esta tesis.

2.3.1. LDA+U

En óxidos metálicos, compuestos de tierras raras e inclusive metales de transición *3d*, ciertos electrones se encuentran muy localizados en torno al núcleo y sus interacciones no son bien descritas por la LDA/GGA [30, 10]. Son los denominados sistemas de electrones fuertemente correlacionados. Actualmente, la corrección más extendida es la propuesta por Anisimov *et al* [30] que consiste en corregir la LDA con un término tipo Hubbard [11] (LDA+U) que da cuenta de la repulsión interelectrónica. La LDA+U incluye un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones *d* ó *f*. El funcional en la aproximación LDA+U vendrá dado por:

$$E^{LDA+U}[\rho^\sigma(\mathbf{r}), \{n^\sigma\}] = E^{LSDA}[\rho^\sigma(\mathbf{r})] + E_U[\{n^\sigma\}] - E_{dc}[\{n^\sigma\}] \quad (2.23)$$

donde E^{LSDA} corresponde al funcional de la energía usado usualmente en DFT (ecuación 2.22), $\rho^\sigma(\mathbf{r})$ es la densidad de carga para electrones con espín σ y $\{n^\sigma\}$ es la matriz de ocupación de los orbitales para los que se desea aplicar la corrección. E_U es el nuevo funcional de Hubbard que da cuenta de la interacción de Coulomb en la aproximación del campo medio en el modelo de Hubbard [11] y E_{dc} el funcional que elimina el doble conteo de la auto-interacción incluida ya en el funcional LSDA.

La energía total de un sistema se puede escribir [30]

$$\begin{aligned} E^{LSDA+U} = & E^{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{mm'\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \\ & U[N^\uparrow(N^\uparrow - 1)/2 + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)/2 + N^\uparrow N^\downarrow] \\ & + J[N^\uparrow(N^\uparrow - 1)/2 + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)/2] \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde N^\uparrow y N^\downarrow son los números totales de electrones paralelos y antiparalelos al eje de cuantización en la capa $d(f)$, respectivamente, m es el número cuántico magnético y $n_{m\pm\sigma}$ serán los números de ocupación de los orbitales. J y U son, respectivamente, las constantes de la interacción de canje y Coulomb. A pesar de que las integrales $U_{mm'}$ y $J_{mm'}$ se pueden calcular a partir del potencial atómico de interacción electrón-electrón, es práctica habitual considerarlos parámetros semi-empíricos independientes de m que se ajustan a propiedades electrónicas y/o magnéticas específicas. Como se verá en el apartado 3.5.1 y en el capítulo 5, el efecto de la LDA+U es típicamente incrementar el desdoblamiento magnético así como aumentar los *gaps*.

En esta tesis hemos empleado la reciente implementación desarrollada por D. Sanchez-Portal dentro del programa SIESTA [31]. Sin entrar en detalles, diremos que se ha formulado mediante proyectores del tipo Kleinman-Bylander, los cuales se describirán en el apartado 2.4.3.

2.3.2. Fuerzas de van der Waals

Las aproximaciones LDA y GGA no proporcionan buenos resultados en la descripción numerosos sistemas tales como cristales líquidos, polímeros, proteínas, grafito o moléculas pi-conjugadas adsorbidas sobre metales. En estos casos, las interacciones molécula-molécula, molécula-metal o entre los planos atómicos son de carácter débil ya que no existe un enlace covalente entre ellos. Son las **fuerzas de van der Waals** (vdW) las principales responsables de estas interacciones, dando cuenta de la interacción dipolo-dipolo entre los átomos, moléculas o planos. Dicha interacción es atractiva y de largo alcance ya que decrece con la distancia como $1/R^6$. Puesto que el potencial que sufre una partícula se ve afectado por la configuración del resto de dipolos, que a su vez dependen de la orientación de la primera, se trata de un efecto de correlación. Dado su largo alcance y el carácter local de LDA/GGA, no es sorprendente que estas últimas describan a menudo erróneamente los sistemas arriba mencionados. En esta tesis nos hemos centrado en la aproximación tradicional consistente en tratar las interacciones de vdW mediante un fórmula a pares de carácter semi-empírica:

$$\epsilon_{IJ}^{vdW} = -f_{IJ}(R) \frac{C_6^{IJ}}{R^6}. \quad (2.25)$$

donde $R = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ es la distancia entre los átomos I y J . La función de amortiguamiento $f_{IJ}(R)$ tenderá a cero a distancias pequeñas y a la unidad para R grande.

En concreto, hemos implementado en SIESTA la parametrización propuesta por Ortmann *et al* [32], según la cual la función de amortiguamiento $f_{IJ}(R)$ viene dada por

$$f_{IJ}(R) = 1 - \exp\left[-\lambda x_{IJ}^n\right], \quad x_{IJ} = R/(r_{cov}^I + r_{cov}^J) \quad (2.26)$$

donde $r_{cov}^{I/J}$ son los radios covalentes de cada átomo [33], mientras que $\lambda = 7.5 \times 10^{-4}$ y

$n=8$ para evitar así la singularidad en el origen. El coeficiente C_6^{IJ} viene dado por

$$C_6^{IJ} = \frac{3}{2} \alpha_I \alpha_J \frac{I_I I_J}{I_I + I_J} \quad (2.27)$$

con $I_{I/J}$ y $\alpha_{I/J}$ los potenciales de ionización y las polarizabilidades de cada átomo, respectivamente, para los cuales usaremos los valores experimentales [33].

La ecuación 2.25 reproduce el comportamiento que debe tener la interacción de vdW: entorno a $R \approx 0$ la interacción de vdW no juega ningún papel importante, $\epsilon_{IJ}^{vdW} \rightarrow 0$. Por el contrario, para $R \rightarrow \infty$ se recupera la forma propuesta por London. Para distancias intermedias se tiene una fuerza atractiva cuyo mínimo viene dado por $R_{min} = 2.3(r_{cov}^I + r_{cov}^J)$.

La contribución total debida a la interacción de vdW, E^{vdW} , se obtendrá calculando la suma de las contribuciones de todos los pares de átomos presentes en el sistema

$$E^{vdW} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \epsilon_{IJ}^{vdW} \quad (2.28)$$

y se añadirá al funcional total DFT. Para sistemas periódicos el rango de interacción requerido para obtener una convergencia en la energía total inferior a 5 meV asciende a más de 100 Å, lo que da una idea del largo alcance de estas interacciones.

Los dos problemas principales asociados a esta corrección semi-empírica son:

1. La interacción a distancias intermedias, donde $0 < f < 1$, no es precisa ya que la ecuación para f_{IJ} 2.26 no es única.
2. El sumatorio sobre pares realizado en la ecuación 2.28 no tiene en cuenta el apantallamiento que los átomos localizados entre I y J ejercerán en la interacción ϵ_{IJ} .

La consecuencias de estas aproximaciones serán discutidas en el capítulo 5.

Finalmente, cabe destacar que en los últimos años se han desarrollado formalismos de vdW dependientes de la densidad electrónica, es decir, que encajan dentro de la DFT. Los cálculos asociados son muy costosos, si bien J.M. Soler ha desarrollado recientemente aproximaciones precisas a dicho formalismo muy eficientes en términos computacionales y ya han sido implementadas dentro del código SIESTA. En nuestro caso, la inclusión de las interacciones vdW se hizo necesaria durante el estudio de la adsorción de la molécula de CoPc sobre Cu(111) (ver capítulo 5), el cual se realizó antes de la aparición de estos trabajos.

2.4. Aproximación del pseudopotencial

2.4.1. Pseudopotenciales atómicos

Cuando las diferentes especies atómicas se unen para formar moléculas y sólidos, podemos clasificar los estados electrónicos de cada átomo en dos tipos: i) Los más

internos que corresponden a capas cerradas y que llamaremos **orbitales del core**; y ii) los más extendidos u **orbitales de valencia**, que corresponden a capas vacías o parcialmente ocupadas. Esta distinción surge del hecho de que en la formación del enlace químico entre átomos se puede considerar que son los orbitales de valencia los que entran principalmente en juego, ya que los orbitales del core están más localizados y no participan significativamente en la unión. Este argumento se puede aprovechar con objeto de aliviar el coste computacional de los cálculos DFT mediante el uso del denominado **pseudopotencial** (PP). Si asumimos que los electrones del core no se ven modificados al formarse el enlace (*frozen core*) podemos agrupar el efecto del núcleo apantallado por éstos en un potencial efectivo, el PP, que solo actuará sobre los electrones de valencia.

Debido a que son las *colas* de los orbitales de valencia las que participan más activamente en la formación del enlace, se puede definir un radio a partir del cual ésta interacción sea mucho menor. Le denominaremos **radio de core**, r_c . Dentro de la región limitada por este radio sustituiremos las funciones de onda por otras más *suaves*, evitando así las oscilaciones de los orbitales de valencia debida a la ortogonalidad que tienen que mantener con los orbitales del core en las proximidades del núcleo atómico. A estas nuevas funciones las llamaremos **pseudofunciones** de onda (pWFs) y se comportarán para valores mayores a r_c de forma idéntica a los orbitales de valencia reales.

A pesar de que actualmente el modo teórico en que se construyen los PPs es algo distinto al modo originario ideado por Phillips y Kleinman [12] (PK), resumiré la deducción que siguieron ya que nos será de utilidad para ahondar en los fundamentos físicos de los PPs. Supongamos que podemos construir unas funciones de onda de valencia suaves ψ_v^{ps} . Para ello, consideremos la separación explícita de los orbitales de valencia y del core como $|\phi_v\rangle$ and $|\phi_c\rangle$, respectivamente. Estos dos conjuntos de funciones satisfarán sendas ecuaciones de Schrödinger:

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}|\phi_c\rangle = \epsilon_c|\phi_c\rangle \\ \hat{\mathcal{H}}|\phi_v\rangle = \epsilon_v|\phi_v\rangle \end{cases} \quad (2.29)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador hamiltoniano de Kohn-Sham para un solo electrón (ecuación 2.9).

Combinando los autoestados del core y valencia se definen unos nuevos pseudoestados, $|\psi_v^{ps}\rangle$, del modo siguiente:

$$|\phi_v\rangle = |\psi_v^{ps}\rangle - \sum_{core} \langle \phi_c | \psi_v^{ps} \rangle |\phi_c\rangle \quad (2.30)$$

Obviamente, el subespacio expandido por los $\{|\psi_v^{ps}\rangle\}$ será ortogonal al subespacio del core $\{|\psi_c\rangle\}$.

Si hacemos actuar $\hat{\mathcal{H}}$ sobre esta ecuación tendremos:

$$\hat{\mathcal{H}}|\phi_v\rangle = \hat{\mathcal{H}} \left[|\psi_v^{ps}\rangle - \sum_{core} |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \psi_v^{ps} \rangle \right] = \epsilon_v \left[|\psi_v^{ps}\rangle - \sum_{core} |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \psi_v^{ps} \rangle \right] \quad (2.31)$$

es decir,

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_v^{ps}\rangle - \left[\sum_{core} \epsilon_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \psi_v^{ps}\rangle - \epsilon_v \sum_{core} |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \psi_v^{ps}\rangle \right] = \epsilon_v |\psi_v^{ps}\rangle \quad (2.32)$$

teniendo en cuenta que $\hat{\mathcal{H}}|\phi_c\rangle = \epsilon_c |\phi_c\rangle$. Así pues en definitiva tenemos:

$$\overbrace{\left[\hat{\mathcal{H}} + \sum_{core} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right]}^{\hat{\mathcal{H}}^{ps}} |\psi_v^{ps}\rangle = \epsilon_v |\psi_v^{ps}\rangle \quad (2.33)$$

Por tanto, vemos que se puede construir un **pseudo-hamiltoniano** $\hat{\mathcal{H}}^{ps}$, restringido al subespacio de los electrones de valencia con los mismos autovalores que el original. El PP en sí se define como:

$$\hat{V}^{ps} = -\frac{Z_c}{r} + \sum_{core} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (2.34)$$

Así pues, el PP representa un potencial efectivo para los electrones de valencia en el que se incluye el potencial del núcleo apantallado por los electrones del core. En el segundo sumando podemos observar que al ser $\epsilon_v > \epsilon_c$, tendremos una cantidad positiva, luego este término será repulsivo y por tanto tiende a “expulsar” los estados $|\psi_v^{ps}\rangle$ fuera del core.

La forma general de un PP se puede escribir de forma compacta como:

$$\hat{V}_I^{ps} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_{l,I}^{ps}(r) |lm\rangle \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} V_{l,I}^{ps}(r) \hat{P}_l, \quad (2.35)$$

donde $\langle \mathbf{r}|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$ serán los armónicos esféricos, $V_{l,I}^{ps}(r)$ es el PP para l y \hat{P}_l el operador de proyección sobre el correspondiente subespacio l

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| \quad (2.36)$$

e I el átomo para el cual se han obtenido los PPs.

El significado del operador \hat{V}_I^{ps} lo podemos resumir diciendo que cuando éste actúa sobre los diferentes orbitales, \hat{P}_l selecciona las diferentes componentes angulares de la función de onda para luego ser multiplicadas por el correspondiente pseudopotencial $V_{l,I}^{ps}(r)$. Seguidamente, se sumarán todas las componentes de cada momento angular para formar el PP total para posteriormente obtener los elementos de matriz del hamiltoniano del sistema que estemos estudiando. A pesar de que el uso de este PP actúa de manera diferente en cada componente de momento angular de la función de onda, no será así para las partes radiales $V_{l,I}^{ps}(r)$ y se conviene en llamar **semi-local** a éste tipo de operador que actúa no-localmente en las partes angulares y localmente en las radiales. En el apartado 2.4.3 se mostrará cómo es posible transformar un PP semi-local en uno totalmente no-local.

En la práctica, $V_{l,I}^{ps}(r)$ no coincide exactamente con 2.35 sino que, con objeto de facilitar las operaciones computacionales, se suaviza su parte radial cerca del núcleo. Además, una propiedad fundamental que deben poseer los PPs atómicos es su **transferibilidad**, es decir, la capacidad para ser usados en otro entorno distinto al que han sido construidos como por ejemplo, moléculas, sólidos o configuraciones atómicas excitadas.

Sin ánimo de profundizar en los diferentes métodos que existen para construir los PPs [34, 35, 36, 37, 38], citaremos las principales condiciones que se imponen en todos ellos:

1. Los autovalores de las pWFs coincidirán con los de la función de onda *all-electron* para una configuración electrónica elegida del átomo, es decir, han de cumplir la ecuación 2.33.
2. La pseudofunción de onda no tendrá nodos para $r < r_c$, y será idéntica a la función de onda real fuera de esta región:

$$R_{ps}(r) = \begin{cases} R^{ps}(r) & \text{para } r < r_c, \\ R^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c. \end{cases} \quad (2.37)$$

En $r = r_c$ ambas funciones de onda habrán de cumplir unas condiciones de continuidad muy severas.

3. La norma de las dos funciones de onda dentro de la región ($r < r_c$) coincidirá (**conservación de la norma**)

$$\int_0^{r_c} r^2 |R^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |R^{ae}(r)|^2 dr \quad (2.38)$$

A los PPs que cumplen estas condiciones se les denomina **pseudopotenciales con conservación de la norma** (NCPs). Alternativamente, Vanderbilt propuso unos PPs “ultra-suaves” que no conservan la norma, por lo que requieren de correcciones posteriores para neutralizar la diferencia de carga. Nosotros a lo largo de esta tesis hemos generado todos los PPs empleados utilizando el esquema propuesto por Troullier y Martins [38] según los códigos distribuidos con el paquete SIESTA.

En resumen, podemos decir que la aproximación del PP simplifica enormemente el cálculo de la estructura electrónica eliminando los estados del core y el fuerte potencial que les mantiene unidos. El proceso para obtenerlos a partir de primeros principios pasa por un cálculo atómico autoconsistente basado en DFT usando para el funcional de canje y correlación las aproximaciones LDA o GGA. Con los PPs, se obtendrán también las pWFs sin nodos y serán idénticas a las funciones de onda *all-electron* a partir de cierto radio de core, r_c . Generalmente, el valor de estos radios se eligen menor o igual que el máximo más alejado en la función de onda *all-electron*. Como ejemplo, en la figura 2.4 se muestra el PP y las pWFs para el átomo de Aluminio.

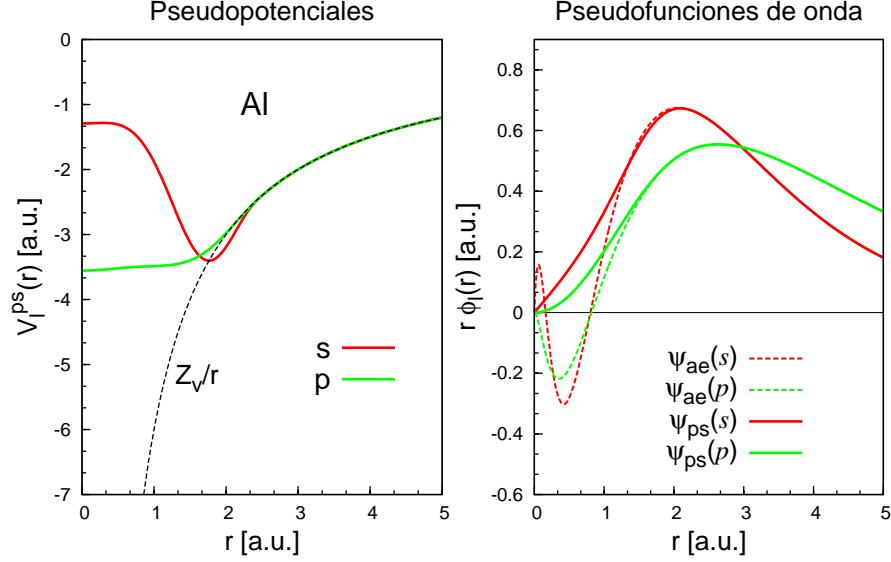


Figura 2.4: **Izquierda:** Pseudopotenciales (PPs) (línea continua) para el átomo de Al para $l = 0, 1$ junto con el potencial real que sienten los electrones de valencia Z_v/r (línea discontinua); **Derecha:** Pseudofunciones de onda (pWFs) (línea continua) y funciones de onda reales (líneas discontinuas). El PP ha sido construido con el programa *atom* bajo la aproximación LDA para el XC.

2.4.2. Construcción de un pseudopotencial

Para realizar los cálculos mostrados en esta tesis hemos tenido que construir PPs para diferentes especies atómicas. Para hacerlo, hemos usado el programa *atom* distribuido junto con el programa SIESTA. *atom* nos permite realizar cálculos atómicos *all-electron* basados en DFT para cualquier configuración atómica y la posterior generación de los PPs. Para tratar el funcional de canje y correlación dispone de las aproximaciones LDA y GGA. Se pueden obtener PPs no relativistas, relativistas y con polarización de espín. Además, el programa puede generar PPs incluyendo correcciones del core [27]. También es posible usar *atom* para testear la calidad de los PPs realizando simulaciones atómicas para otras configuraciones electrónicas distintas a las empleadas en su construcción. Si bien a lo largo de esta tesis prácticamente todos los PPs generados se realizaron bajo la corrección relativista, dejamos su descripción para el siguiente capítulo, y en esta sección describiremos únicamente el caso no relativista con objeto de simplificar las ecuaciones.

El primer paso en la construcción de los pseudopotenciales consiste en realizar un cálculo *all electron* para el átomo aislado que queramos obtener el PP eligiendo para

ello una configuración de referencia que usualmente se corresponderá con su estado fundamental. En el caso del átomo aislado, al ser el potencial central, la ecuación de Schrodinger 2.9 puede separarse en la componente radial y la angular, obteniéndose para la primera:

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ae}(r) \right] R_l^{ae}(r) = \epsilon_l^{ae} R_l^{ae}(r), \quad (2.39)$$

donde $V_l^{ae}(r)$ es el potencial monoelectrónico

$$V_l^{ae}(r) = -\frac{Z}{r} + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (2.40)$$

Para cada l , se tiene que resolver la ecuación 2.39 de forma autoconsistente. Una vez alcanzada la autoconsistencia se tendrá el potencial $V_l^{ae}(r)$, los autovalores ϵ_i^{ae} y las funciones de onda $R_i^{ae}(r)$ asociadas, que incluirán tanto los estados de valencia como los de core. Utilizamos el índice i para designar los números cuánticos n, l, m propios de cada estado. La función de onda tomará la forma:

$$\psi_i^{ae}(\mathbf{r}) = r R_i^{ae}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.41)$$

donde $R_i^{ae}(r)$ es la parte radial e $Y_{lm}(\hat{r})$ son los armónicos esféricos. Una vez que se dispone de todas estas cantidades se puede seguir cualquiera de los esquemas disponibles para generar los PPs [34, 37, 39, 38] y obtener las funciones $V_{l,I}^{ps}(r)$ introducidas en la ecuación 2.35. También se obtendrán las pseudofunciones de onda

$$\psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) = R_l^{ps}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.42)$$

según las prescripciones dadas por cada autor.

2.4.3. Pseudopotenciales del tipo Kleinman-Bylander

Supongamos que queremos obtener los elementos de matriz de \hat{V}_I^{ps} en una base cualquiera $\{|\phi_\mu\rangle\}$:

$$V_I^{ps,\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{V}_I^{ps} | \phi_\nu \rangle = \sum_{l,m} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) V_{l,I}^{ps}(r) \phi_\nu(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.43)$$

donde el subíndice I indica el átomo para el que se crea el PP. Estas integrales resultan costosas computacionalmente con el agravante que el número de ellas que se tienen que calcular es del orden de MN^2 , donde M es el número de átomos en el sistema y N el número de funciones base.

Leonard Kleinman y D. M. Bylander [40] (KB) propusieron un método para evitar este problema construyendo un PP totalmente no local:

$$\hat{V}_I^{ps} = V_{local}(r) + \hat{V}_I^{KB} \quad (2.44)$$

donde \hat{V}_I^{KB} se construirá haciendo uso de la parte semilocal $\delta V_l^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_{local}(r)$. El PP totalmente separable viene dado por la ecuación:

$$\hat{V}_I^{ps} = V_{local}(r) + \overbrace{\sum_l |\chi_l^{KB}\rangle E_l^{KB} \langle \chi_l^{KB}|}^{\hat{V}_I^{KB}} \quad (2.45)$$

donde χ_l^{KB} son las autofunciones de \hat{V}_I^{KB} con autovalor E_l^{KB} (denominado energía de KB) y vienen dadas por:

$$|\chi_l^{KB}(\mathbf{r})\rangle = \frac{|\delta V_l^{ps}(r) \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r})\rangle}{\langle \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) | \delta V_l^{ps}(r) | \delta V_l^{ps}(r) \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle^{1/2}} \quad (2.46)$$

Los autovectores normalizados de la ecuación 2.46 les denominaremos **proyectores**, y se obtendrán a partir del PP mediante SIESTA. Las energías de KB, E_l^{KB} viene dadas por la ecuación:

$$E_l^{KB} = \frac{\langle \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) | \delta V_l^{ps}(r) | \delta V_l^{ps}(r) \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) | \delta V_l^{ps}(r) | \psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle} \quad (2.47)$$

La forma de KB permite reducir enormemente el cálculo computacional ya que los elementos de matriz dados por la ecuación 2.43 pueden escribirse ahora como:

$$V_I^{ps,\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{V}_I^{ps} | \phi_\nu \rangle = \langle \phi_\mu | V_{local} | \phi_\nu \rangle + \sum_{l,m} \chi_l^{KB,\mu} E_l^{KB} \chi_l^{KB,\nu} \quad (2.48)$$

Con lo que el número de integrales a realizar se reduce a NM, al tiempo que las integrales $\chi_l^{KB,\mu} = \langle \phi_\mu | \chi_l^{KB} \rangle$ son más sencillas que las que aparecen en ecuación 2.43.

2.5. Bases

Las funciones de onda de Kohn-Sham $\psi_i^{KS,m}(\mathbf{r})$ se pueden poner como combinación lineal de cualquier conjunto completo de funciones base $\{\phi_\mu\}$ se la forma siguiente:

$$\psi_i^{KS,m}(\mathbf{r}) = \sum_\mu c_{\mu i}^m \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

donde m indica cualquier número cuántico relevante, por ejemplo el índice de banda y/o punto k en sólidos y $c_{\mu i} = \langle \phi_\mu | \psi_i \rangle$. Las bases que consisten de orbitales atómicos centrados en las posiciones de los iones se conocen usualmente con el nombre de **Combinación Lineal de Orbitales Atómicos** (LCAO).

Los autoestados ψ se obtienen tras diagonalizar el hamiltoniano de KS que vendrá dado por una matriz cuadrada $N \times N$, $h_{ij}^{KS} = \langle \psi_i | \hat{h}^{KS} | \psi_j \rangle$. La matriz densidad se expresará como:

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^m c_{\nu i}^m \quad (2.50)$$

Para sistemas polarizados en espín (caso LSDA visto en el apartado 2.2.2), se precisa una base independiente para cada espín, si bien, en general, dichas bases se

suelen tomar idénticas:

$$\psi_i^{KS,m\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{m,\sigma} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Esto es, las mismas funciones $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$ son empleadas para los dos subespacios de espín, si bien los subespacios son ortogonales en todo momento. Por ello, se construye y diagonaliza independientemente la matriz del hamiltoniano para cada espín:

$$\hat{h}^{KS,\sigma} \psi_i^{KS,\sigma} = \epsilon_i^{KS,\sigma} \psi_i^{KS,\sigma} \quad (2.52)$$

La matriz densidad en este caso será:

$$\rho_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_i n_i c_{i\nu}^{\sigma} c_{\mu i}^{\sigma} \quad (2.53)$$

En concreto, SIESTA utiliza **orbitales numéricos localizados** como funciones base, los cuales se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger para el átomo aislado y dentro de la aproximación del PP –recuérdese que nuestra base sólo incluirá los estados de valencia. Para cumplir con el propósito de orbitales estrictamente localizados será necesario que sean cero a partir de cierto radio, r_c . Para ello, se añade un potencial de confinamiento a la ecuación de Schrodinger. Las funciones resultantes se las denominará **orbitales pseudo-atómicos** (PAOs) y constarán de una función radial multiplicada por un armónico esférico:

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}_I) = \chi_{nl}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad (2.54)$$

donde nlm denota los números cuánticos principal, de momento angular y magnético, respectivamente. $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ corresponde a la posición del orbital respecto a la posición atómica \mathbf{R}_I , $\chi_{nl}(r_I)$ representa la parte radial del orbital.

La compresión impuesta en la construcción de los PAOs produce un aumento en la autoenergía de los orbitales dada por $\delta\epsilon_{shift}$. Es usual fijar el valor de ϵ_{shift} para cada especie en lugar del radio, obteniendo así un valor diferente de r_c para cada especie y cada momento angular. El hecho de que los PAOs tengan un radio finito permite reducir en coste computacional ya que muchos elementos de matriz h_{ij}^{KS} serán estrictamente cero, reduciendo por tanto los requerimientos de cálculo y almacenaje de estas matrices –diremos que se trata de matrices dispersas o *sparse matrix*.

Una vez considerado el tipo de funciones que vamos a usar surge la tarea de decidir cuántas debemos tener en cuenta. La aproximación más sencilla consiste en elegir una para cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo correspondiente. Esta elección es lo que se llama tener una base **mínima** o **simple- ζ** (SZ). Este tipo sería adecuado para describir átomos aislados, pero no así para moléculas o sólidos. Tendremos entonces que ampliar el número de funciones en la base y obtener lo que se denomina una base extendida. Hay dos criterios fundamentales para extender una base. El primero consiste en aumentar el número de funciones que representen a cada

uno de los orbitales atómicos y el segundo en añadir orbitales desocupados con diferente simetría, es decir, funciones con distinto momento angular. Por supuesto estos dos modos de ampliar la base no son excluyentes, sino que serán complementarios. Para construir más funciones base del primer tipo, SIESTA construye partes radiales diferentes manteniendo la parte angular. Nosotros hemos empleado siempre el esquema *splitnorm*, con un valor en todos los casos de 0.15 [16]. Si hay dos funciones por orbital tendremos una base **dobble** o **dobble**- ζ (DZ). En general las bases con multiples funciones se las denominará **multiple**- ζ (MZ). En cuanto al segundo tipo, pueden ser contruídas bien polarizando un orbital con l o empleando el autoestado $l+1$ vacío correspondiente. En el primer caso la extension del orbital será la misma que el de la capa que polariza, mientras que en el segundo será muy extendido y computacionalmente más costoso. En esta tesis hemos usado el esquema DZP con $E_{shift}=100$ meV en casi todos los casos. Sólo en aquellos cálculos donde se hayan empleado otros parámetros para la construcción de la base se hará mención a ellos.

Del mismo modo que hemos desarrollado en función de una base de orbitales atómicos el orbital molecular $\psi_i(\mathbf{r})$, tambien podemos incluir aquí el caso visto en el apartado 2.2.2 para los casos en los que incluyamos las diferentes poblaciones del espín y escribir la matriz densidad 2×2 , $\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$, en función de una base de orbitales atómicos $\phi_\mu^\sigma(\mathbf{r})$ de siguiente modo:

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\sigma \phi_\mu(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

Los elementos de matriz son:

$$\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \sum_i c_{\nu i}^{\sigma'} c_{\mu i}^\sigma \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

con $\rho_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} = \sum_i c_{\nu i}^{\sigma'} c_{\mu i}^\sigma$ y $c_{i\mu}^\sigma = c_{\mu i}^{\sigma*}$.

2.6. Hamiltoniano electrónico de SIESTA

Con la aproximación nlocal del PP –vista en el apartado 2.4.3– el hamiltoniano monoeléctónico de KS viene dado por:

$$\hat{h}^{KS} = \overbrace{\hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB}}^{h_0^{KS}} + \overbrace{\sum_I V_I^{NA} + \delta V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})}^{h_{SCF}^{KS}}. \quad (2.57)$$

Donde $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ es el operador de la energía cinética para el átomo I , \hat{V}_I^{KB} son los PPs no locales, $V_H(\mathbf{r})$ y $V_{XC}(\mathbf{r})$ son los potenciales Hartree y XC, y V_I^{NA} es un potencial construido para eliminar el largo alcance de la parte local de los PPs. Se denominar potencial apantallado del átomo neutro (NA). Se ha separado el hamiltoniano en dos componentes principales, h_0^{KS} y h_{SCF}^{KS} . h_0^{KS} es la parte del h^{KS} que no entra en el proceso de autoconsistencia, al contrario que h_{SCF}^{KS} que sí lo hace.

La expresión para la energía total de KS usada por SIESTA viene dada por la ecuación:

$$E_{scf}^{KS} = \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_I^{ps,\mu\nu}) \rho_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{NA}(R_{IJ}) + \sum_{I < J} \delta U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{local} \\ + \int V^{NA}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \int \delta V_H(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \int \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (2.58)$$

donde $\delta \rho = \rho - \sum_I \rho_I^{atom}$. El primer término es la energía cinética cuyos elementos de matriz vienen dados por

$$T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu\nu}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.59)$$

El segundo término viene dado por el segundo término de la ecuación 2.48. Los términos del tercero al séptimo se corresponden con las correcciones de largo alcance entre distintos iones [16]. Es decir, cuando las densidades del *core* son extendidas, es posible que aparezcan solapes entre densidades de carga de los diferentes iones. Con la intención de evitar estas interacciones de largo alcance producidas por el último término de la ecuación 2.1 se puede reorganizar la expresión como se explica en detalle en [16] para los términos tercero al sexto de 2.58. Por último, el octavo término de 2.58 es la contribución de la energía de canje y correlación.

2.7. Fuerzas atómicas

Para obtener la contribución a la fuerza sobre el átomo I debido a la expresión de la energía total, E_{scf}^{KS} , tendremos que utilizar el teorema de Hellmann-Feynman y derivar la ecuación 2.58 con respecto a las coordenadas atómicas:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{scf}^{KS} \quad (2.60)$$

Si profundizar en el proceso explícito para obtener la derivada término a término (ver [16]) escribiremos el resultado final de cada uno:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_I^{ps,\mu\nu}) \rho_{\nu\mu} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \frac{dT_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_{\mu\nu}} \rho_{\nu\mu} \\ + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^{KB,\mu} E_{\alpha}^{KB} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu} - 2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha \in I} \chi_{\alpha}^{KB,\mu} E_{\alpha}^{KB} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu} \quad (2.61)$$

donde α es un índice que representa al proyector KB, y $\chi_{\alpha}^{KB,\nu}$ son integrales definidas ya en el apartado 2.4.3. Los términos tercero y cuarto de la ecuación 2.58 son potenciales de interacción a pares cuya contribución a la fuerza se calcularán mediante su interpolación lineal (*spline*). El quinto término no depende de las posiciones atómicas, por lo que su derivada será cero. La contribución del sexto término es:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \int V^{NA}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = - \int \Delta V_I^{NA}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \int V^{NA}(\mathbf{r}) \frac{\partial \delta \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3 \mathbf{r} \quad (2.62)$$

El séptimo término es la autoenergía electrostática de la distribución de carga $\delta\rho(\mathbf{r})$:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{1}{2} \int \delta V_H(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \delta V_H(\mathbf{r}) \frac{\partial \delta\rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3\mathbf{r} \quad (2.63)$$

El último término, teniendo en cuenta que $d(\rho\epsilon_{XC})/d\rho = V_{XC}$ será:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \int \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int V_{XC}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3\mathbf{r} \quad (2.64)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que $\nu \in I$ y que $\partial\phi_\nu(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I = -\nabla\phi_\nu$, la derivada de la densidad de carga autoconsistente sera:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = -2Re \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

2.8. Funciones de Green

2.8.1. Funciones de Green

Los cálculos DFT estándar emplean una celda tridimensional (3D) para describir el sistema bajo estudio. Por tanto, asumen que existe simetría traslacional en las 3 direcciones. Cuando se modelizan sistemas de baja dimensionalidad (moléculas aisladas, hilos o películas) se suele escoger vectores muy largos a lo largo de las direcciones no periódicas para evitar interacciones entre celdas repetidas a lo largo de esa dirección. Para bases de ondas planas esto puede suponer un problema dado que las funciones base están deslocalizadas en toda la celda. Sin embargo, puesto que SIESTA emplea PAOs estrictamente localizados, las interacciones entre átomos se hacen cero a partir de cierta distancia, y basta con escoger vectores suficientemente largos que aseguren que las interacciones inter-celda son cero.

Las superficies de los sólidos suelen ser modelizadas como películas (*slabs*) bidimensionales de espesor finito con un vector largo alineado con la normal a la superficie, de modo que se introduce una región de vacío entre las dos superficies de la película. Si bien esta modelización suele ser satisfactoria para calcular importantes propiedades como la energía de adsorción o las relajaciones atómicas que sufren las capas de la superficie, no resulta conveniente para describir con precisión ciertos aspectos “sutiles” de la estructura electrónica. Un ejemplo paradigmático son los estados de superficie en metales nobles, que veremos en la sección 3.4.4 y en el capítulo 5. En dichos casos es preciso modelizar la superficie como un sistema semi-infinito formado por unas capas atómicas superficiales que se empalman al bulk del material (substrato). Puesto que el Hamiltoniano de este sistema es semi-infinito, no es posible su diagonalización y se ha de recurrir a técnicas de función de Green (entre otras) para resolverlo.

Resumimos a continuación las ecuaciones básicas para tratar superficies mediante técnicas de empalme de funciones de Green empleando una base de orbitales estrictamente localizados. La figura 2.5 muestra el sistema semi-infinito que se ha subdividido

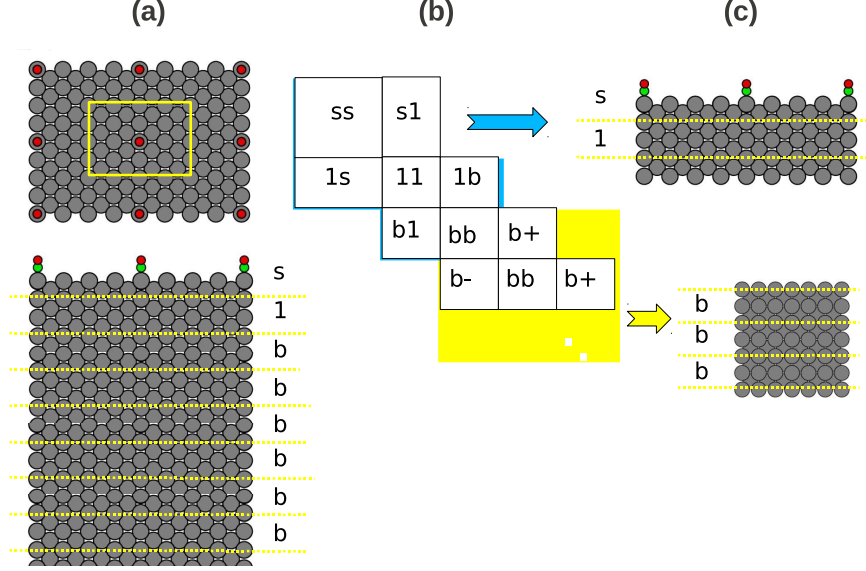


Figura 2.5: Interfase GREEN-SIESTA

en capas principales (PLs) cada una de las cuales contiene un cierto número de capas atómicas. La anchura de dichas capas ha de ser lo suficiente para asegurar que no existen términos en el Hamiltoniano que conectan PLs que no sean adyacentes. El Hamiltoniano toma así una estructura tridigonal, como se muestra en la figura 2.5(b). La función de Green proyectada sobre la PL de la superficie s , viene dada por:

$$G^{ss}(E) = (ES^{ss} - H^{ss} + \Sigma^{sbs}(E))^{-1} \quad (2.66)$$

donde H^{ss} y S^{ss} son el Hamiltoniano y el solape intra-PL (caja superior izquierda en la figura 2.5(b)), y $\Sigma^{sbs}(E)$ es la denominada autoenergía que acopla los estados de s con los del substrato. Es la responsable del ensanchamiento, desdoblamiento y/o desplazamiento de los estados derivados de la superficie aislada. La matriz a invertir en la ecuación 2.66 es de dimensiones $N_s \times N_s$, siendo N_s el número de funciones base empleadas para la PL s . Cuando se hace un muestreo del espacio recíproco, la matriz es invertida para cada punto k .

La función de Green proporciona de forma trivial la PDOS sobre cualquier orbital μ según:

$$PDOS^\mu(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}g \left[\sum_\nu G_{\mu\nu}^{ss} S_{\nu\mu}^{ss} \right] \quad (2.67)$$

2.8.2. Interfase Green-SIESTA

La evaluación de las proyecciones de la función de Green sobre cualquier PL de un sistema de cualquier periodicidad está implementada en el código GREEN desarrollado a lo largo de los últimos años por J.Cerdá [?]. El código incluye una interfase con el programa SIESTA de manera que GREEN llama a las subrutinas propias de SIESTA para generar (o leer si están ya almacenados) las matrices del Hamiltoniano (las cajas que aparecen en la figura 2.5(b)). Para una superficie, dichos elementos son obtenidos a partir de dos cálculos SIESTA independientes. Como se muestra en la figura 2.5(c), uno se realiza para el sustrato (bulk) de donde se obtienen todos los elementos de matriz para las cajas H_{bb} , H_{b_1b/bb_1} y $H_{bb\pm 1}$ y otro para la superficie (*slab* finito) obteniéndose las matrices H_{ss} y H_{sb_1/b_1s} y $H_{b_1b_1}$. Para obtener una solución autoconsistente, este último cálculo ha de realizarse para un *slab* que incluya, aparte de las PLs s y b_1 , otra PL b adicional. Típicamente, cada PL contiene de 3 a 4 capas atómicas (además del adsorbato para s), por lo que al cálculo *slab* requiere entre 9 y 12 capas del sustrato. Este cálculo se realiza para la geometría previamente optimizada empleando un *slab* más fino. La calidad de la autoconsistencia es comprobada comparando las energías *on-site* de los orbitales en la caja $H_{b_1b_1}$ evaluados del cálculo *slab* con los evaluados del cálculo *bulk*. Después de un alineamiento de los niveles del vacío entre los cálculos *slab* y *bulk*, las desviaciones entre los *on-site energies* no sobrepasan unas decenas de meV, lo que demuestra que el Hamiltonian semi-infinito es autoconsistente.

El código GREEN emplea las subrutinas de SIESTA únicamente para la generación del Hamiltoniano; su resolución, bien sea mediante diagonalización o funciones de Green, lo realiza enteramente GREEN, así como los ciclos de autoconsistencia, la minimización energética (ya sea mediante CG o SA-MD) y las PDOS junto con el resto de cantidades asociadas. De hecho, los cálculos en esta tesis se han realizado en su gran mayoría con GREEN, si bien sólo lo citaremos cuando el cálculo involucre cantidades que SIESTA no proporciona –por ejemplo, las funciones de GREEN.

2.9. Métodos de minimización

En los apartados anteriores se ha explicado los métodos basados en DFT para obtener la solución aproximada de la parte electrónica del problema de muchas partículas en una configuración iónica determinada. Al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica 2.3 se halla la energía para una determinada posición de los iones $E(\{\mathbf{R}_I\})$. El valor de esta energía para *todas las configuraciones iónicas posibles* es lo que se conoce por **hipersuperficie de potencial**. El principal problema para obtener la topología de esta hipersuperficie de potencial radica en la elevada dimensionalidad de la misma, por ejemplo, si se usan coordenadas cartesianas, la dimensión de un determinado sistema compuesto por M átomos es $3M$, y la hipersuperficie estará inmersa en un es-

pacio $3M+1$ dimensional. El modo de abordar este problema es diseñar estrategias que permitan analizar las zonas de interés químico, que en general, consiste en localizar la configuración iónica de mínima energía. En el caso más general, la *hipersuperficie de potencial* estará compuesta por máximos y mínimos **locales** conectados por puntos de silla. El mínimo **global** nos proporcionaría las posiciones de equilibrio del sistema, mientras que los locales corresponderán a fases metaestables. Para encontrar los mínimos de una función multidimensional existen numerosos métodos de optimización numérica [41]. A lo largo de esta tesis se ha hecho uso del método del **gradiente conjugado** (CG) 2.9.1 así como del de **recocido simulado** o **Simulated Annealing** (SA) 2.9.2, por lo que los revisaremos brevemente a continuación.

2.9.1. Método de los gradientes conjugados

A menudo, la intuición química nos permite proponer configuraciones de prueba cercanas a un mínimo local –por ejemplo basándose en valores típicos para las longitudes y ángulos de enlace–, por lo que en dichos casos no es necesario explorar toda la hipersuperficie sino sólo la región alrededor de esta configuración inicial. Para dichos casos, las técnicas de minimización más eficientes son las basadas en el uso del gradiente. Dado que el teorema de Hellmann-Feynman nos proporciona dicho gradiente vía las fuerzas sobre los átomos –vistas en el apartado 2.7– estas técnicas pueden ser incorporadas al programa de DFT sin demasiados problemas.

El algoritmo matemático basado en gradientes más eficiente es el método de los **gradientes conjugados** (CG) [41]. Si bien la intuición nos diría que la forma más rápida de acceder a un mínimo local sería mover las coordenadas atómicas en la dirección de las fuerzas (método del máximo descenso), no es así el caso cuando la hipersuperficie tiene una topología complicada y anisotrópica. Esto se puede ver en la figura 2.9.1(a); el paraboloide alrededor del mínimo es alargado y si realizamos minimizaciones unidimensionales únicamente a lo largo del gradiente en cada punto, nuestra trayectoria será en zig-zag. El método CG evita este problema introduciendo, tras cada minimización unidimensional, una nueva dirección ortogonal (conjugada) a la anterior. Como puede verse en la figura 2.9.1(b), este método nos llevaría al mínimo de una forma más directa.

2.9.2. Método del recocido simulado (Simulated Annealing)

Una técnica ampliamente usada para encontrar el mínimo global de una hipersuperficie es la del recocido simulado (**Simulated Annealing**) (SA) [42]. El algoritmo se inspira en la propia naturaleza: cuando un líquido se encuentra a alta temperatura, sus moléculas poseen una alta energía permitiendo que su movimiento sea más o menos libre siendo capaces de situarse en diferentes posiciones. En general, la probabilidad de que el sistema se encuentre en una configuración iónica determinada, i , con

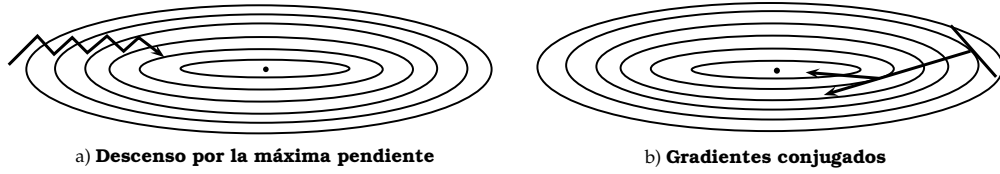


Figura 2.6: Representación esquemática de las curvas de nivel de una superficie en tres dimensiones próximas a un mínimo para los dos principales métodos que usan los gradientes en los sucesivos pasos: a) **máximo descenso**; y b) **gradientes conjugados**.

energía E_i , viene dada por:

$$p(E_i) \propto e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (2.68)$$

donde E_j se refiere al valor de la energía del sistema en la configuración inicial. Cuando T es grande, el sistema tiene probabilidades similares de estar en cualquier estado y evolucionará recorriendo toda la hipersuperficie. Si se enfría el sistema lentamente, estas moléculas irán perdiendo su movilidad e irán tomando posiciones cercanas a alguna fase metaestable. Lo asombroso es que para sistemas enfriados **muy lentamente**, la naturaleza es capaz de **colocar** los átomos en posiciones tales que hacen que la energía del sistema sea **mínima**; en el caso del líquido sería una fase cristalina.

Según esta analogía, es posible llevar a cabo la búsqueda de la configuración de equilibrio de una molécula o sólido mediante la aplicación del SA. Básicamente, se introduce una temperatura ficticia inicial alta al sistema dejando que evolucione mientras que se reduce paulatinamente la T en cada paso. Existen dos formas de dejar que el sistema evolucione: bien cogiendo configuraciones al azar en cada paso (procedimiento de Metrópolis [43]) o utilizando la **Dinámica Molecular** (MD).

En nuestro caso hemos empleado el SA en conjunción con la MD según se ha implementado en SIESTA (opción: MD.TypeOfRun = Anneal). Básicamente, consiste en integrar las ecuaciones del movimiento clásico (ecuaciones de Newton) en pequeños pasos temporales δt . Puesto que la temperatura instantánea, T_{kin} , del sistema depende de las velocidades iónicas, dichas velocidades son re-escaladas con objeto de que T_{kin} se aproxime a T_{SA} , siendo ésta la temperatura del SA en cada paso. Esto es lo que hemos hecho en las simulaciones llevadas a cabo en las NPs de Au (capítulo 4): se elige una temperatura inicial más o menos alta (dependiendo del sistema) y se van reescalando las velocidades a través de su dependencia con la energía cinética, consiguiéndose así una disminución “controlada” de la temperatura y, por tanto, de las velocidades de los átomos.

2.10. Métodos de análisis de la estructura electrónica

Describiremos en este apartado las principales técnicas empleadas para analizar la estructura electrónica de los sistemas estudiados.

PDOS:

La distribución de los estados electrónicos en función de la energía suele ser analizada en términos de la densidad electrónica proyectada sobre los átomos u orbitales (PDOS). Así, una vez resueltas las ecuaciones KS, contaremos con los autoestados $\psi_i^{KS,m}$ y sus respectivas autoenergías $\epsilon_i^{KS,m}$. La PDOS sobre un conjunto de orbitales viene dada por:

$$PDOS^\mu(E_r, \sigma) = \frac{E_i}{\pi} \sum_m \sum_{\nu, \sigma} \frac{c_{\mu m}^\sigma c_{m\nu}^\sigma S_{\mu\nu}^\sigma}{(E_r - \epsilon_i^{KS,m}(\sigma))^2 + E_i^2} \quad (2.69)$$

donde se ha usado una función lorentziana de anchura E_i para ensanchar los autoestados. La PDOS nos dará información de cómo se comportan los estados de la base cuando se forman los enlaces. Veremos ejemplos en los capítulos 4 y 5.

COOP:

La PDOS puede descomponerse en una contribución diagonal, $Q^{\alpha\alpha}$ y una serie de términos no diagonales, $COOP^{\alpha\beta}$. Los segundos dan cuenta de las características del enlace entre los dos orbitales α y β en función de la energía; si el valor es positivo, se dirá que la interacción es enlazante (*bonding*), si es negativo será antienlazante (*antibonding*) y si es cero será no-enlazante (*no-bonding*).

$$COOP^{\mu\nu}(E_r, \sigma) = \frac{E_i}{\pi} \sum_m \sum_{\sigma} \frac{c_{\mu m}^\sigma c_{m\nu}^\sigma S_{\mu\nu}^\sigma}{(E_r - \epsilon_i^{KS,m}(\sigma))^2 + E_i^2} \quad (2.70)$$

Cargas Mulliken:

Las cargas Mulliken se obtienen de integrar la PDOS para obtener:

$$Q^\mu(\sigma) = \sum_m f_{FD} \sum_{\nu} c_{\mu m}^\sigma c_{m\nu}^\sigma S_{\mu\nu}^\sigma \quad (2.71)$$

Su interpretación es la carga asociada a cada orbital y generalmente se utilizan para determinar las transferencias de carga entre átomos enlazados.

BOPs:

Asimismo, al integrar las COOPs según:

$$BOP^{\mu\nu} = \sum_m f_{FD} c_{\mu m}^\sigma c_{m\nu}^\sigma S_{\mu\nu}^\sigma \quad (2.72)$$

se obtienen las Poblaciones de Orden de Enlace (BOPs) entre orbitales. Así, si su valor es positivo (negativo) diremos que en el enlace se acumula (remueve) carga.

Se ha de tener en cuenta que todas las cantidades descritas arriba (PDOS, COOP, Q y BOP) proporcionan únicamente información cualitativa respecto a los enlaces y transferencias de carga, debido a que sus valores dependen de la base de orbitales atómicos $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$ empleada en el cálculo.

Capítulo 3

Acoplo Espín-Órbita

3.1. Introducción

La Mecánica Cuántica no relativista describe el movimiento de los electrones y los núcleos así como sus interacciones mutuas reproduciendo el comportamiento químico con bastante precisión cuando los elementos a tratar son ligeros. Los efectos de la relatividad en los átomos tendrán un carácter más acusado en los electrones próximos al núcleo debido al fuerte confinamiento al que se ven sometidos y la elevada energía cinética asociada. La importancia de estos efectos en las capas de valencia aumentará aproximadamente como Z^2 , es decir, se manifestarán en mayor medida en los compuestos formados por elementos de la parte inferior de la tabla periódica. Debido a la alteración que sufren los electrones de valencia, y siendo estos en primera instancia los responsables del enlace químico entre átomos, es de esperar que la inclusión de la relatividad en el hamiltoniano que describe su movimiento altere, en cierta medida, las propiedades de los enlaces y la energía del sistema. Es por esto que si se desea realizar un preciso estudio de compuestos en los que los números atómicos de sus componentes sea elevado se hace necesario incluir los **efectos relativistas**.

Dentro de la Teoría Especial de la Relatividad de Einstein la masa de cualquier objeto que se encuentre en movimiento cambiará de acuerdo con

$$m = m_0[1 - (v/c)^2]^{-1/2} \quad (3.1)$$

donde m_0 es la masa en reposo del objeto. Si la velocidad es pequeña, el término $(v/c)^2$ es muy pequeño, y los efectos relativistas son insignificantes. Sin embargo, si v es suficientemente elevada, la razón m/m_0 empieza a ser algo mayor que la unidad y los efectos relativistas empezarán a cobrar importancia. Se puede ver cualitativamente esta dependencia de la masa con la velocidad aplicando la fórmula 3.1 a un modelo simplificado de átomo hidrogenoide y obtener la energía, velocidad y el radio orbital de un electrón [44]. Para los elementos de los tres primeros periodos la razón m/m_0

cambia en menos de un 1 % ($m_{Si} \approx 1.0052$). Para el cuarto período varía entre 0.9 % y 3.6 % ($m_{Cu} \approx 1.023$). Para el quinto la variación se aproxima al 7 % ($m_{Ag} \approx 1.064$), y es para los períodos sexto y séptimo cuando la variación es mayor a un 10 % ($m_{Au} \approx 1.22$).

Los efectos relativistas en los átomos pueden medirse experimentalmente mediante el denominado desdoblamiento (*splitting*) espín-órbita; en los espectros atómicos se rompe la degeneración en m para cada capa nl y aparecen dos estados separados en energía. Como su propio nombre indica, el origen de este desdoblamiento es la denominada **interacción espín-órbita** (SO). Además, existen materiales magnéticos que poseen una propiedad denominada **anisotropía magnética** (MA) que da cuenta de la energía involucrada en la rotación de la magnetización desde una dirección de energía menor (eje fácil) hasta otra con energía mayor (eje difícil). A pesar de que el orden de magnitud es típicamente de tan solo 10^{-6} a 10^{-3} eV/at [45], la MA tiene importantes aplicaciones tecnológicas hoy en día, sobre todo en el campo de los ordenadores.

Desde un punto de vista fundamental, el término SO resulta del acoplamiento entre el momento magnético intrínseco del electrón (proporcional a su momento angular de espín) con el campo magnético visto en su movimiento orbital alrededor del núcleo (proporcional a el momento angular orbital del electrón) y se trata de un efecto puramente relativista. Por ello, no está contemplada en la ecuación de Schrödinger ni, por extensión, en las ecuaciones KS de la DFT descritas en el capítulo anterior. La forma exacta de tratar las correcciones relativistas es mediante la ecuación de Dirac [46]. Existen diversos formalismos implementados que incluyen el acoplo SO dentro de la DFT. La mayoría de ellos involucran cálculos *all electron* (*full potential*) ya que, como se ha comentado arriba, son los orbitales del *core* los que experimentan en mayor medida los efectos relativistas. La desventaja estriba en que se trata de cálculos muy costosos por lo que se suelen aplicar únicamente a sistemas con celdas unidad pequeñas y en las que las posiciones atómicas no han sido relajadas.

Dentro de la aproximación del PP vista en el capítulo anterior, el modo usual de incluir correcciones relativistas es despreciar la interacción SO, generándose los denominados PPs escalares-relativistas (SR) [35, 39, 38]. Sin embargo, si se quieren estudiar propiedades que dependen del acoplo SO (la MA o los desdoblamientos), será necesario ir un paso más allá y añadir al hamiltoniano total un término que de cuenta de esto. Kleinman [47] y posteriormente Bachelet y Schlüter [48], introdujeron la corrección SO en los PPs relativistas en su forma semilocal (véase la ecuación 2.35). Este formalismo se ha aplicado con éxito en el cálculo del desdoblamiento SO en el germanio [49] así como en semiconductores como GaAs y InSb [50]. Posteriormente, Hemstreet desarrolló PPs totalmente separables [51], obteniendo de nuevo valores para los desdoblamientos SO en semiconductores precisos. Finalmente, comentamos también la aproximación "on-site" desarrollada por el grupo de Ferrer [6], donde se tiene en cuenta que la corrección SO será intra-atómica, es decir, la inclusión de la interacción SO no producirá interacciones SO entre átomos. Se consigue reducir así el número de

elementos de matriz a calcular.

Cuando se introduce en el hamiltoniano total la interacción SO no será suficiente resolver las ecuaciones de KS para el caso con polarización de espín (LSDA) vistas en el capítulo 2, ya que ahora los dos subespacios de espín no son independientes e interactuarán entre sí, de manera que el eje de cuantización del momento magnético variará su orientación de un punto a otro en el espacio, haciéndose necesario un tratamiento **no colineal** de los espines.

3.2. Origen del acoplo espín-órbita (SO)

La ecuación de Dirac describe el comportamiento de un electrón teniendo en cuenta los efectos relativistas. Un desarrollo de esta ecuación hasta segundo orden en v/c permite derivar el hamiltoniano siguiente (véase J.J. Sakurai [52] para más detalles):

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(r)}_{H_{NR}} - \underbrace{\frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2}}_{H_{MV}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(r)}_{H_D} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}_{H_{SO}} \quad (3.2)$$

donde el primer término a la derecha de la igualdad es la masa en reposo del electrón, el segundo y el tercero, H_{NR} , será el hamiltoniano no relativista compuesto por la energía cinética y el potencial $V(r)$ –véase ecuación 2.9. Los tres siguientes términos se les denomina términos de *estructura fina* y son los responsables como su propio nombre indica, de la estructura fina observada en los espectros atómicos [45]. Demos una explicación física a cada uno de ellos. El cuarto término, H_{MV} , representa la primera corrección a la energía debido a la variación relativista de la masa con la velocidad. El quinto, H_D , se le denomina **término de Darwin** y puede interpretarse como una modificación de la energía del electrón debida a un movimiento aleatorio alrededor de su trayectoria media con desviación cuadrática media del orden de la longitud de onda Compton $\lambda_c = \hbar/mc$. Se suele hacer referencia a estas fluctuaciones con el término alemán **zitterbewegung**. Al último término, H_{SO} , se le conoce como la interacción **espín-órbita** (SO).

Para entender el origen físico de este término consideremos un electrón moviéndose con una velocidad $\mathbf{v}_e = \mathbf{p}/m_e$ en el campo electrostático, \mathbf{E} , creado por el núcleo. La relatividad especial indica que aparecerá, en el sistema de referencia propio del electrón, un campo magnético \mathbf{B}' dado por

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (3.3)$$

siendo este campo magnético \mathbf{B}' el campo experimentado por el electrón. Como el electrón posee un momento magnético intrínseco $\vec{\mu}_s = q\mathbf{S}/m_e$, interactuará con este campo \mathbf{B}' siendo la energía de interacción

$$E'_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B}' \quad (3.4)$$

Debido a que el campo electrostático \mathbf{E} es central, e igual a

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (3.5)$$

Se puede sustituir 3.5 en la expresión de \mathbf{B}' (ecuación 3.3) y poniendo la velocidad del e en función de su momento, se obtiene:

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{p}}{m_e} \times \mathbf{r} \quad (3.6)$$

Además, como $\mathbf{p} \times \mathbf{r} = -\mathbf{L}$, con \mathbf{L} el momento angular del electrón, obtenemos finalmente para la energía SO, ecuación 3.4, el siguiente hamiltoniano:

$$H_{SO} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3.7)$$

Se puede observar que salvo un factor 1/2, esta expresión es idéntica al último término, H_{SO} , en la ecuación 3.2. Esto se debe a que hemos realizado la obtención del término SO en el sistema de referencia del electrón, sin embargo, nos interesa el sistema en el que el núcleo está en reposo. Deshaciendo el cambio de un sistema a otro se recupera la expresión exacta.

Se puede decir entonces que el **acoplo espín-órbita** representa la interacción del momento magnético intrínseco de espín con el campo magnético creado por el núcleo, orbitando en el sistema de referencia en reposo del electrón (ver figura 3.1). Esta interacción hace que se acoplen \mathbf{L} y \mathbf{S} provocando que la orientación de cada uno dependa de la del otro.

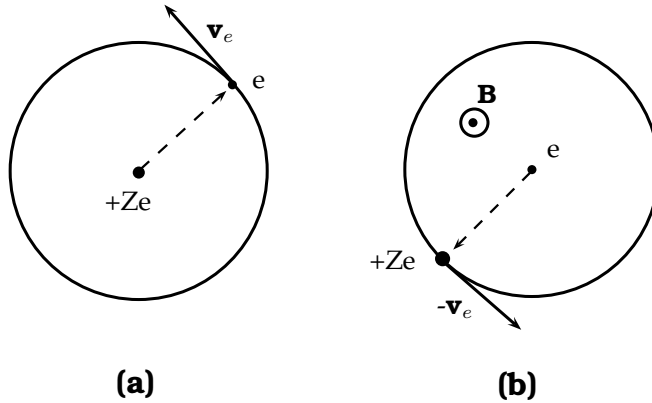


Figura 3.1: (a) Representación simplificada de un electrón moviéndose en una órbita circular entorno a un núcleo hidrogenoide con carga $+Ze$ en el sistema de referencia fijo del núcleo; (b) Considerado el sistema de referencia fijo en el electrón, éste “verá” al núcleo moverse en una órbita circular con velocidad $-\mathbf{v}_e$, similar a una espira de corriente positiva, sintiendo por tanto un campo magnético \mathbf{B}' creado por el núcleo. En el dibujo se puede ver que el campo magnético saldrá hacia afuera de la hoja de papel.

3.2.1. El momento angular total: $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$

De acuerdo con las reglas generales de los momentos angulares en MC, los cuadrados de los momentos angulares orbital \mathbf{L} y de espín \mathbf{S} conmutarán, cada uno de ellos, con cualquiera de sus componentes cartesianas [53, 54]. Esto permite elegir cualquiera de estas componentes, digamos la componente z , y construir una base de autoestados comunes para \mathbf{L}^2 y L_z , $\{|lm\rangle\}$, y otra para \mathbf{S}^2 y S_z , $\{|s\sigma\rangle\}$, donde l es el número cuántico de momento angular, m es el número cuántico magnético, $s=1/2$ es el espín y $\sigma=\pm 1/2$ su proyección en z . Como ahora lo que se desea es incluir el espín en la teoría, se tendrá que construir un espacio de estados que sea compatible con el nuevo grado de libertad electrónico. Para hacer esto se obtendrá el espacio de estados producto tensorial de \mathcal{E}_l y \mathcal{E}_s , $\mathcal{E}_l \otimes \mathcal{E}_s$, donde el primero es el espacio de estados de \mathbf{L} y el segundo el de \mathbf{S} . La dimensión del nuevo espacio será $(2l+1)(2s+1) = 2(2l+1)$. Los estados así construidos serán autoestados de $\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z\}$ y cumplirán las ecuaciones de autovalores siguientes:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 |m\sigma\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |m\sigma\rangle \\ L_z |m\sigma\rangle &= m\hbar |m\sigma\rangle \\ \mathbf{S}^2 |m\sigma\rangle &= 3\hbar^2/4 |m\sigma\rangle \\ S_z |m\sigma\rangle &= \pm\hbar/2 |m\sigma\rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde se ha empleado la notación $|lm\rangle \otimes |s\sigma\rangle = |ls; m\sigma\rangle \equiv |m\sigma\rangle$. En ausencia de interacción SO, cualquier componente de \mathbf{L} y \mathbf{S} conmutará con el hamiltoniano total, siendo $\{|lm\rangle\}$ y $\{|s\sigma\rangle\}$ buenos números cuánticos. Sin embargo, si se tiene en cuenta el acoplo SO, aparecerá un término adicional en el hamiltoniano proporcional a $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ que provocará que \mathbf{L} y \mathbf{S} no conmuten con H . Para solventar esta dificultad, se puede construir un conjunto de autoestados comunes a $\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}$, con $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ el momento angular total, ya que \mathbf{J}^2 y J_z sí que conmutarán con H . Denominaremos los autoestados comunes a este conjunto de operadores mediante $|ls; Jm_J\rangle \equiv |Jm_J\rangle$, y las ecuaciones de autovalores correspondientes serán

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 |Jm_J\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |Jm_J\rangle \\ \mathbf{S}^2 |Jm_J\rangle &= 3\hbar^2/4 |Jm_J\rangle \\ \mathbf{J}^2 |Jm_J\rangle &= J(J+1)\hbar^2 |Jm_J\rangle \\ J_z |Jm_J\rangle &= m_J\hbar |Jm_J\rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

De acuerdo con la teoría de suma de momentos angulares en MC [53], los valores que tomarán J y m_J , en función de los números cuánticos l y $s = 1/2$ serán:

$$J_{\pm} = l \pm 1/2 \quad (3.10)$$

y para cada valor de J_{\pm}

$$m_{J_{\pm}} = -J, -J+1, \dots, J \quad (3.11)$$

Por ejemplo, para $l = 2$, podemos ver en la parte derecha de la figura 3.2.1 que los dos valores posibles de J_{\pm} son $5/2$ y $3/2$, y las posibles proyecciones en z serán para cada

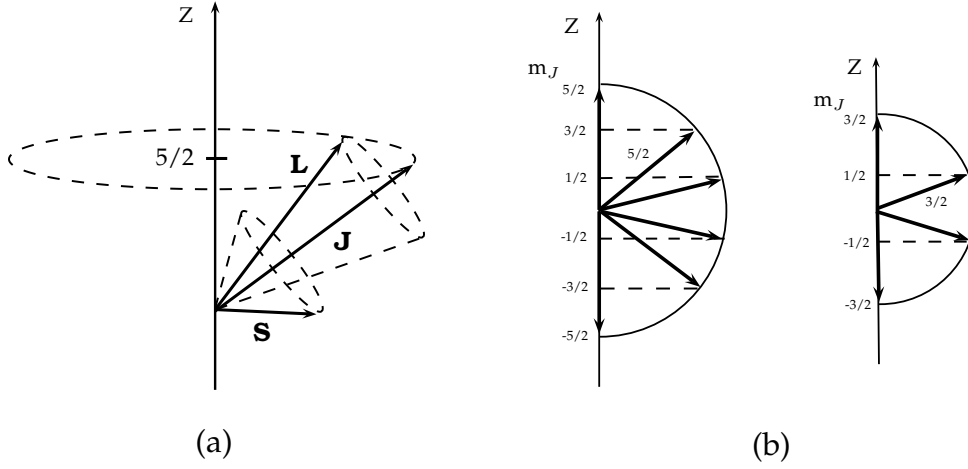


Figura 3.2: (a) Representación esquemática del acoplo $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ mediante el modelo vectorial del átomo. Los vectores \mathbf{J} , \mathbf{L} y \mathbf{S} vienen descritos mediante flechas. Vemos que \mathbf{J} precece entorno al eje Z , pero \mathbf{L} y \mathbf{S} se preceden entre sí y alrededor de \mathbf{J} ; (b) Diagrama de vectores para sumar los números cuánticos $l = 2$ y $s = 1/2$ y obtener los valores de J y m_J correspondientes. Los dos valores de J se obtiene cuando l es paralelo a s , $J = l + s = 2 + 1/2 = 5/2$ y cuando son antiparalelos $J = l - s = 2 - 1/2 = 3/2$. Para cada J las proyecciones en Z son $\pm 5/2$ y $\pm 3/2$ para $J = 5/2$ y $\pm 3/2, \pm 1/2$ para $J = 3/2$

J_{\pm} : $m_J = \pm 5/2, \pm 3/2$ para $J = 5/2$ y $m_J = \pm 3/2, \pm 1/2$ para $J = 3/2$.

Obviamente, la representación $\{|Jm_J\rangle\}$ es la más adecuada para el cálculo de la interacción SO, ya que serán también autoestados del operador $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} |Jm_J\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] |Jm_J\rangle \quad (3.12)$$

Debido a que ambas bases, $\{|m\sigma\rangle\}$ y $\{|Jm_J\rangle\}$, generan el mismo espacio de Hilbert, se podrá pasar de una a otra sin más que realizar un cambio de base. Los coeficientes del cambio de representación se les conoce como **coeficientes de Clebsch-Gordan** (CG) [53]:

$$C^l(m, \sigma; J_{\pm}, m_{J_{\pm}}) = \langle m, \sigma | J_{\pm}, m_{J_{\pm}} \rangle \quad (3.13)$$

Para un m dado, los únicos coeficientes no nulos serán, aquellos que cumplan la relación $m_J = m + 1/2$ por lo que los espinores $|Jm_J\rangle$ se pueden escribir de forma matricial del siguiente modo:

$$|J_{\pm} m_{J_{\pm}}\rangle = \sum_{m, \sigma} C^l(m, \sigma; J_{\pm}, m_{J_{\pm}}) |m\sigma\rangle = \begin{pmatrix} C^l(m \uparrow; J_{\pm}, m_{J_{\pm}}) |l, m_J - 1/2\rangle \\ C^l(m \downarrow; J_{\pm}, m_{J_{\pm}}) |l, m_J + 1/2\rangle \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

El proyector \hat{P}_l definido en la ecuación 2.36 habrá de ser ahora generalizado para incluir el acoplo con el espín, tomando la siguiente forma para subespacio J :

$$\hat{P}_{J_{\pm}} = \sum_{m_J} |J_{\pm} m_J\rangle \langle J_{\pm} m_J| \quad (3.15)$$

3.3. El Hamiltoniano KS con acoplo SO

3.3.1. Obtención del acoplo SO bajo la aproximación del pseudopotencial

Kleinman [47] y Bachelet y Schlüter [48] (BS) dedujeron como se podía incorporar la interacción SO dentro del formalismo del PP. Ambos trabajos hacen uso de las soluciones radiales de la ecuación de Dirac para el átomo aislado. Dichas ecuaciones se presentan resumidas en el apéndice A, y aquí asumiremos que, de forma análoga al caso no relativista (ver ecuación 2.39), sabemos construir PPs para cada lJ , esto es: $V_{lJ\pm}^{ps}(r)$. El pseudopotencial relativista quedará entonces:

$$\hat{V}_I^{ps} = \sum_{l,J} V_{lJ}^{ps}(r) \hat{P}_J = \sum_{l,J,m_J} |Jm_J\rangle V_{lJ}^{ps}(r) \langle Jm_J| \quad (3.16)$$

No es difícil demostrar que dicho operador puede expresarse en función del operador SO $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ según:

$$\hat{V}_I^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} |lm\rangle [V_l^{SR}(r) + V_l^{SO}(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \langle lm| \quad (3.17)$$

donde el primer término contendrá las parte escalar-relativista (SR) del pseudopotencial (variación de la masa con la velocidad y el Término de Darwin), y el segundo corresponderá a la interacción SO. Las funciones radiales $V_l^{SR}(r)$ y $V_l^{SO}(r)$ vienen definidas por

$$\begin{aligned} (2l+1)V_l^{SR}(r) &= (l+1)V_{lJ+}(r) + lV_{lJ-}(r) \\ (2l+1)V_l^{SO}(r) &= 2[V_{lJ+}(r) - V_{lJ-}(r)]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Estas funciones así construidas proporcionan la suma (para la parte SR) ponderada en l de ambos PPs $V_{lJ}^{ps}(r)$ y la diferencia para la parte SO.

Fijándonos en la ecuación 3.17, vemos que el primer término sí se puede reemplazar por un operador totalmente separable (2.4.3) cosa que no es factible con el segundo debido al operador $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ que aparece explícitamente. En 1993 Hemstreet *et al* [51] propusieron un esquema para construir el operador $\hat{V}_I^{ps}(\mathbf{r})$ de una forma totalmente separable tanto en la parte SR como en la parte SO partiendo del operador KB dado por 2.45. Para ello, separaremos de nuevo una componente local del PP común a todos los J y definiremos las funciones $\chi_{lJ\pm}(r)$ de modo análogo a 2.46:

$$|\chi_{lJ\pm}^{KB}(\mathbf{r})\rangle = \frac{|\delta V_{lJ\pm}^{ps}(r) \Psi_{lJ\pm}^{ps}(\mathbf{r})\rangle}{\langle \Psi_{lJ\pm}^{ps}(\mathbf{r}) | \delta V_{lJ\pm}^{ps}(r) | \delta V_{lJ\pm}^{ps}(r) \Psi_{lJ\pm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle^{1/2}} \quad (3.19)$$

Donde la pWF vista en la ecuación 2.42 ahora se ha sustituido por su análoga relativista $\Psi_{lJ\pm}^{ps}(\mathbf{r})$ (ver apéndice A).

El operador relativista PPs definido en la ecuación 3.16 toma así la forma totalmente separable:

$$\hat{V}_I^{ps} = \hat{V}_I^{KB} = \sum_{l,J,m_J} |\chi_{lJ}^{KB}\rangle E_{lJ}^{KB} \langle \chi_{lJ}^{KB}| \quad (3.20)$$

Donde E_{IJ}^{KB} se obtiene del mismo modo que en el caso no relativista sin más que sustituir $\psi_{lm}^{ps}(\mathbf{r})$ de la ecuación 2.47 por la función de onda relativista $\Psi_{lJ\pm}^{ps}(\mathbf{r})$ y $\delta V_l^{ps}(r)$ por $\delta V_{lJ\pm}^{ps}(r)$.

Si bien esta expresión no distingue la contribución SR de la SO, podemos sustituir las ecuaciones 3.18 por

$$\begin{aligned} (2l+1)v_l^{SR}(r) &= (l+1)v_{lJ+}(r) + lv_{lJ-}(r) \\ (2l+1)v_l^{SO}(r) &= 2[v_{lJ+}(r) - v_{lJ-}(r)]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

para describir el pseudopotencial como suma de tres contribuciones: local, escalar-relativista y espín-órbita, \hat{V}^{loc} , \hat{V}^{SR} y \hat{V}^{SO} , respectivamente

$$\hat{V}_I^{ps}(\mathbf{r}) = \hat{V}^{local}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{SR}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{SO}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

donde \hat{V}^{SR} y \hat{V}^{SO} vienen dados por

$$\hat{V}^{SR}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left[|v_{lm}^{SR}(\mathbf{r})\rangle \langle v_{lm}^{SR}(\mathbf{r})| \right] \quad (3.23)$$

$$\hat{V}^{SO}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left[\frac{1}{4}l(l+1) - \frac{1}{2}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right] |v_{lm}^{SO}\rangle \langle v_{lm}^{SO}| + \sum_{lm} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left[|v_{lm}^{SR}\rangle \langle v_{lm}^{SO}| + |v_{lm}^{SO}\rangle \langle v_{lm}^{SR}| \right] \quad (3.24)$$

con $|v_{lm}\rangle = |v_{lm}(\mathbf{r})\rangle = |v_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})\rangle$ para ambas partes SR y SO.

Lo que hemos conseguido al formar el operador $\hat{V}_I^{ps}(\mathbf{r})$ de esta forma, es separar en la ecuación 2.45 los efectos relativistas atómicos en dos partes bien diferenciadas, $\hat{V}^{SR}(\mathbf{r})$ y $\hat{V}^{SO}(\mathbf{r})$, además de conseguir operadores totalmente separables. Se puede englobar ambos términos en uno y denominarlo

$$\hat{V}^{NL}(\mathbf{r}) = \hat{V}^{SR}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{SO}(\mathbf{r}). \quad (3.25)$$

Como ejemplo de PPs relativista, muestro en la figura 3.3 las diferentes componentes del PP para el átomo de Au en función del número cuántico l . La configuración electrónica de valencia para el Au es $6s^1 6p^0 5d^{10} 5f^0$ cuyos radios de core r_{cl} para los diferentes valores de s , p , d y f son: 2.0, 3.0, 2.0 y 2.0, respectivamente. Para los estados p y d del Au tendremos un fuerte carácter no-local, mientras que para los orbitales d y f no ocurrirá lo mismo, ya que se encuentran muy próximos en energía. Es significativo la diferencia energética entre los orbitales d . Esto nos conduce a decir que los electrones $5d$ experimentarán un fuerte potencial atractivo del núcleo.

3.3.2. Espines no colineales

Como ya se ha comentado en el apartado 2.2.2, la teoría LSDA asume espines colineales e independientes; es decir, se asume un eje de cuantización arbitrario pero común a todo el sistema a lo largo del cual se tendrán dos proyecciones del espín, $\rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})$ para espines paralelos y antiparalelos a dicho eje, respectivamente. No existirán por tanto términos cruzados de espín $\rho^{\uparrow\downarrow}$ o $\rho^{\downarrow\uparrow}$. La inclusión del término SO,

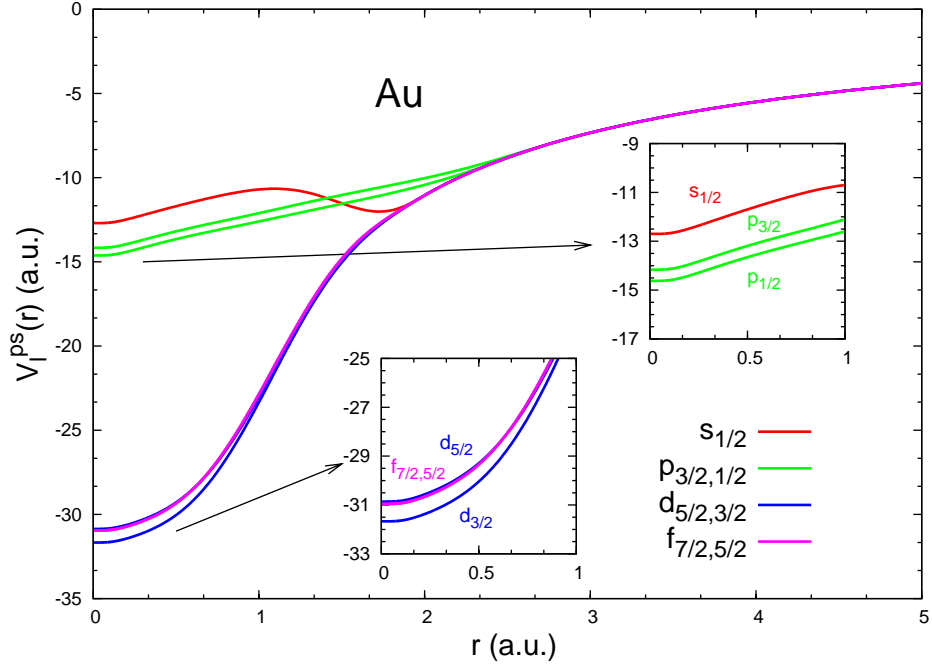


Figura 3.3: PPs relativistas para el átomo de Au construido con el programa *atom* bajo la aproximación LDA para $l = 0, 1, 2, 3$. Los diferentes colores representan los PPs para cada valor de momento angular $V_{l,J}^{ps}$. Al no apreciarse entorno a $r = 0$ los desdoblamientos para los orbitales p y d de ambos átomos he aumentado entorno a este valor sus gráficas para mejorar su visualización. Se puede observar que sólo para los estados p y d aparecen desoblamientos SO, curvas verdes y azules, respectivamente.

sin embargo, hace que los espines no sean ya independientes dado que se introducen en el Hamiltoniano términos cruzados en espín. La densidad de carga resultante, $\rho(\mathbf{r})$, vendrá dada por una matriz (2×2) en el espacio de espines como se vió en el apartado 2.5 lo cual se traduce, en una variación del eje de cuantización del momento magnético con la posición \mathbf{r} . Se dice en este caso que el sistema presenta espines **no colineales**. A pesar de que el trabajo de von Barth y Hedin no está limitado al caso colineal [55], la formulación correspondiente al no colineal no fue desarrollado hasta la publicación del trabajo de Kübler *et al* [56].

Si asumimos que conocemos los elementos de la matriz $\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$, la densidad de momento magnético, $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ viene dada por:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = Tr[\rho(\mathbf{r})\boldsymbol{\sigma}] \quad (3.26)$$

con $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ las matrices de Pauli. Las componentes de \mathbf{m} y su módulo se pueden

expresar en función de las cuatro componentes de $\rho^{\sigma\sigma'}$ del modo siguiente

$$\begin{cases} m_x(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow\downarrow} + \rho^{\downarrow\uparrow} \\ m_y(\mathbf{r}) = i(\rho^{\uparrow\downarrow} - \rho^{\downarrow\uparrow}) \\ m_z(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow\uparrow} - \rho^{\downarrow\downarrow} \end{cases} \implies |\mathbf{m}| = [(\rho^{\uparrow\uparrow} - \rho^{\downarrow\downarrow})^2 + 4(\text{Re}\{\rho^{\uparrow\downarrow}\})^2 + \text{Im}\{\rho^{\uparrow\downarrow}\}^2]^{1/2} \quad (3.27)$$

Podemos ver que la aparición de términos no-diagonales introduce componentes en general no nulas en las proyecciones de m_x y m_y que, a su vez, variarán de un punto a otro del espacio.

El formalismo de Klüber consiste en diagonalizar la matriz $\rho(\mathbf{r})$ en cada punto y obtener **localmente** una matriz diagonal $\tilde{\rho}^\sigma(\mathbf{r})$:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathbf{U}^*(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \tilde{\rho}^\uparrow(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \tilde{\rho}^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

donde $\tilde{\rho}^\sigma(\mathbf{r})$ son los elementos diagonales y $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ la matriz unitaria de autovectores asociada a la diagonalización. Los autovalores pueden escribirse de forma sencilla a partir de la densidad total y el módulo de la densidad de momento magnético según:

$$\begin{cases} \tilde{\rho}^\uparrow(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\rho(\mathbf{r}) + |\mathbf{m}|] \\ \tilde{\rho}^\downarrow(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\rho(\mathbf{r}) - |\mathbf{m}|] \end{cases} \quad (3.29)$$

donde $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})$ representa la densidad de carga total. Nótese que, en general, y debido a la hermiticidad de $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}^\uparrow(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

La matriz $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ corresponde a una rotación unitaria del eje de cuantización z [56] que nos da la dirección de la magnetización en cada punto. En general, dicha dirección se escribe en función de los ángulos polares $\theta(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$, que vendrán dados por:

$$\begin{aligned} \tan \theta(\mathbf{r}) &= \frac{2\{[\text{Re}\rho^{\uparrow\downarrow}]^2 + [\text{Im}\rho^{\uparrow\downarrow}]^2\}^{1/2}}{[\rho^{\uparrow\uparrow} - \rho^{\downarrow\downarrow}]} \\ \tan \phi(\mathbf{r}) &= -\frac{\text{Im}\rho^{\uparrow\downarrow}}{\text{Re}\rho^{\uparrow\downarrow}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

La forma diagonal de la densidad de carga $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ resulta conveniente para la evaluación del potencial de XC dado su carácter local. Así, podremos evaluar $\tilde{V}_{XC}^\sigma(\mathbf{r})$ de forma análoga a la descrita en el caso de LSDA (ecuación 2.20). Posteriormente, los términos $V_{XC}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ pueden ser trivialmente evaluados mediante la matriz U . Este tratamiento equivale a resolver la parte de XC a lo largo del eje de cuantización en cada punto.

Las cuatro componentes del potencial del canje y correlación $\hat{V}_{XC}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ se pueden escribir en función de los valores del potencial de canje y correlación en el sistema diagonal $\tilde{V}_{XC}^\sigma(\mathbf{r})$ mediante

$$\hat{V}_{XC}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\tilde{V}_{XC}^\uparrow + \tilde{V}_{XC}^\downarrow)\mathbb{1} + \frac{1}{2}(\tilde{V}_{XC}^\uparrow - \tilde{V}_{XC}^\downarrow)\sigma \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

con $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ el vector unitario a lo largo de la magnetización $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ y $\mathbb{1}$ una matriz unitaria 2×2 .

3.3.3. Energía debida a la interacción SO

La energía SO la podremos obtener mediante la expresión:

$$E_{SO} = \langle \hat{V}^{SO} \rangle = \sum_{\mu\nu\sigma\sigma'} \rho_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} V_{\nu\mu}^{SO,\sigma'\sigma} = Tr(\rho V^{SO}) \quad (3.33)$$

pero para poder obtener los elementos de matriz de \hat{V}^{SO} en una base de AO $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ será necesario previamente calcular los términos proporcionados por la ecuación 3.25, $V_{\mu\nu}^{NL,\sigma\sigma'}$, y restarle los términos $V_{\mu\nu}^{SR}(\mathbf{r})$ (ver apéndice B).

El primero de ellos le podremos obtener a partir del operador 3.20 que representa la parte no-local del pseudopotencial expresada en la forma KB. Así pues, para dos orbitales cualesquiera $\phi_{\mu\sigma}(\mathbf{r})$ y $\phi_{\nu\sigma'}(\mathbf{r})$ el elemento de matriz viene representado por:

$$V_{\mu\nu}^{NL,\sigma\sigma'} = \sum_{lJm_J} (\chi_{lJ}^{KB,\mu\sigma})^* E_{lJ}^{KB} \chi_{lJ}^{KB,\nu\sigma'} \quad (3.34)$$

Donde hemos empleado la misma notación para $\chi_{lJ}^{KB,\mu\sigma}$ que la usada en la ecuación 2.48 para el caso no relativista.

El término correspondiente a la parte SR le podemos obtener a partir del operador dado en la ecuación B.9. Dejando los detalles más tediosos para el apartado B.2 del apéndice escribiremos la parte SR como

$$V_{\mu\nu}^{SR}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left[f_a(l) E_{lJ_+}^{KB} (S_{J_+}^\mu)^* S_{J_+}^\nu + f_b(l) E_{lJ_-}^{KB} (S_{J_-}^\mu)^* S_{J_-}^\nu \right. \\ \left. + f_c(l) \sqrt{E_{lJ_+}^{KB} E_{lJ_-}^{KB}} [(S_{J_+}^\mu)^* S_{J_-}^\nu + (S_{J_-}^\mu)^* S_{J_+}^\nu] \right] \quad (3.35)$$

donde S_{J_\pm} representan las integrales entre los orbitales $\phi_\mu(\mathbf{r})$ y los proyectores. Las funciones $f(l)$ vienen dadas por B.12.

3.3.4. Anisotropía magnetocristalina (MCA)

Usualmente se asume que el campo magnético externo B está orientado a lo largo del eje z , por lo que los espines se alinearán a lo largo de dicha dirección siendo las proyecciones ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) los autoestados de S_z . Como se ha comentado en la introducción, en los materiales magnéticos que presentan anisotropía magnetocristalina, la energía varía en función de la orientación del campo B , que en general será a lo largo de un eje cualquiera u . Si se pretende calcular la energía total para esta orientación de B tendremos dos opciones: (i) rotar el cristal para que el eje z coincida con el u y asumir que B se mantiene a lo largo de z , o (ii) girar el eje de cuantización magnética S_z a S_u , por lo que habríamos de rotar todos los estados y operadores dependientes del espín ya que las proyecciones ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) serán ahora los autoestados de S_u . Ambos casos resultan computacionalmente muy ineficientes en el sentido que para cada u necesitaríamos realizar un nuevo cálculo completo. Sin embargo, si notamos que el único

término en el Hamiltoniano que variará con u será precisamente \hat{V}^{SO} podemos recalcular únicamente este término para cada u y utilizar el resto de términos obtenidos para un u anterior. Obviamente, al modificar \hat{V}^{SO} tendremos que repetir el ciclo de autoconsistencia pero dado que se trata de una interacción bastante débil el número de pasos serán pocos.

Así pues, nuestra tarea se centrará en calcular \hat{V}^{SO} para cualquier ángulo formado entre u y z . Veamos como hacer esto: Si tenemos un nuevo eje \mathbf{u} orientado respecto de z los ángulos (θ, ϕ) , se pueden escribir las proyecciones del espín σ_u en función de las antiguas mediante un cambio de base en el espacio de espines

$$|\sigma_u\rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_\sigma(\theta, \phi) |\sigma\rangle \quad (3.36)$$

tal que cada uno de los autovectores $|\sigma_u\rangle$ cumplirá la relación

$$\mathbf{S}_u |\sigma_u\rangle = \pm 1/2 |\sigma_u\rangle$$

con $\mathbf{S}_u = \mathbf{S} \cdot \mathbf{u} = S_x \sin\theta \cos\phi + S_y \sin\theta \sin\phi + S_z \cos\theta$. Las constantes del cambio de base 3.36 se podrán obtener mediante el producto escalar $c_\sigma(\theta, \phi) = \langle \sigma | \sigma_u \rangle$. Explicítamente, $|\uparrow_u\rangle$ y $|\downarrow_u\rangle$ en función de $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ será

$$\begin{aligned} |\uparrow_u\rangle &= \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle \\ |\downarrow_u\rangle &= -\sin\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

Los espinores esféricos $|Jm_J\rangle$ (definidos en el apartado 3.2.1) se escriben como combinación lineal de armónicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$ multiplicados por las proyecciones del espín a lo largo del eje z . Si se cambia el eje de cuantización, habrá que reescribir explícitamente los espinores esféricos para que aparezca explícitamente la dependencia angular con (θ, ϕ) . Se puede escribir esta dependencia mediante las ecuaciones

$$\begin{aligned} |J_\pm m_{J_\pm}\rangle &= \left[A_{J_\pm m_{J_\pm}} \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |Y_{l, m_J - 1/2}\rangle + B_{J_\mp m_{J_\mp}} \sin\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |Y_{l, m_J + 1/2}\rangle \right] |\uparrow_u\rangle \\ &\quad - \left[A_{J_\pm m_{J_\pm}} \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |Y_{l, m_J - 1/2}\rangle - B_{J_\mp m_{J_\mp}} \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |Y_{l, m_J + 1/2}\rangle \right] |\downarrow_u\rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

Podemos obtener los elementos de matriz equivalentes a los dados en las ecuaciones 3.34 sin más que reemplazar 3.38 en las ecuaciones 3.19.

3.3.5. Implementación del acoplo SO en el código SIESTA

Si bien es tradicional usar métodos perturbativos para resolver el desdoblamiento SO, en esta tesis hemos querido desarrollar un formalismo exacto. Veremos aquí cómo las modificaciones que el uso de PPs complementamente relativistas requiere han sido implementadas dentro de la interfase GREEN-SIESTA.

Los PPs relativistas son proporcionados por el programa *atom* descrito en el apartado 2.4.2 separados en sus partes SR y SO (véase 3.3.1). Ambas partes son transformadas a las componentes $V_{IJ}^{ps}(r)$ según se puede ver a partir de la ecuación 3.18 y los

PPs de tipo KB son generados a partir de la ecuación 3.19. Para ello, hemos modificado la subrutina –KBgen– teniendo que añadir un índice adicional a dichos PPs para almacenar los dos valores de J en los que se desdobra cada l .

Partiendo del Hamiltoniano SIESTA descrito en la sección 2.6, vemos que, en primer lugar, tendremos que añadir la parte SO del Hamiltoniano, \hat{V}^{SO} , obtenido a partir de la ecuación 3.25, restando a la ecuación 3.20 la parte SR dada por B.9. La implementación de estas ecuaciones se ha realizado modificando la subrutina –nlefsm– que ahora trata tanto el caso SR como el de SR+SO dependiendo si el PP incluye o no el término SO. El término no-local $V_{\mu\nu}^{SO,\sigma\sigma'}$ no entra en el ciclo de autoconsistencia ya que no depende de la matrix densidad, $\rho_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'}$, por lo que podrá ser evaluado al inicio del cálculo y, en principio, ser incorporado a h_0^{KS} . Sin embargo, los elementos de matrix $V_{\mu\nu}^{SO,\sigma\sigma'}$ dependen de los espines σ y σ' de los AOs y serán, en general, complejos, mientras que los de h_0^{KS} definidos en la ecuación 2.57 no contienen dependencia con el espín y además sus elementos de matrix son reales. Por ello, en nuestra implementación $V_{\mu\nu}^{SO,\sigma\sigma'}$ es almacenado de forma independiente como variable compleja y con cuatro componentes de espín (una para cada par de espines σ, σ'). La estructura de almacenaje, por otro lado, será la misma que la de h_0^{KS} y h_{SCF}^{KS} ; es decir, la apropiada para matrices dispersas.

En cuanto a la parte del Hamiltoniano que sí entra en el ciclo de autoconsistencia, h_{SCF}^{KS} , el único término que se verá alterado será el cálculo de \hat{V}_{XC} que, como acabamos de ver, también tendrá en general cuatro componentes de espín. Para realizar dicho cálculo, primero se construye la densidad de carga total $\rho(\mathbf{r})$ según:

$$\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \rho_{NA}(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) + \rho_{cc}(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

donde el último término, $\rho_{cc}(\mathbf{r})$, designa la contribución del pseudo-core si éste ha sido incluido en los PPs. Puesto que $\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ es hermítico y además los elementos de las cajas diagonales son reales, basta almacenar las cuatro cantidades reales $\rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r})$, $\rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})$, $Re\{\rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})\}$ e $Im\{\rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})\}$.

Seguidamente se diagonaliza $\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ en sus componentes de espín para todos los puntos \mathbf{r} según la ecuación 3.28, obteniéndose $\tilde{\rho}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r})$. En este proceso de diagonalización puede también calcularse la densidad de magnetización $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ que nos indicará cómo varía el momento magnético de punto a punto en el sistema. El potencial de XC, $\tilde{V}_{XC}^{\sigma\sigma}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ es entonces evaluado en cada punto \mathbf{r} en la base de espines diagonal, para lo cual se llama a la misma subrutina original de SIESTA (–cellxc–) que para el caso de dos componentes de espín (LSDA). Una vez evaluado $\tilde{V}_{XC}^{\sigma\sigma}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$, se deshace el cambio para cada \mathbf{r} obteniéndose $V_{XC}^{\sigma\sigma'}$.

El Hamiltoniano KS cuando se tiene en cuenta el término SO vendrá dado por:

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{iI} + \hat{V}_{XC}^{\uparrow\uparrow} & \hat{V}_{XC}^{\uparrow\downarrow} \\ \hat{V}_{XC}^{\downarrow\uparrow} & \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{iI} + \hat{V}_{XC}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i^{\uparrow} \\ \psi_i^{\downarrow} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} \psi_i^{\uparrow} \\ \psi_i^{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Su resolución involucra diagonalizar una matriz ($2N \times 2N$), donde N es el número total de funciones base en el sistema (o la celda unidad si se trata de sólidos). Este aumento de las dimensiones de la matriz respecto al caso LSDA, donde tenemos dos matrices ($N \times N$), es la que añade un coste computacional mayor al cálculo. Las autofunciones resultantes de la diagonalización serán espinores con las dos componentes de espín (dimension $2N$). Tras evaluarse el nivel de Fermi del sistema a partir de los autoestados, E_i , resolviendo la ecuación:

$$N_e = \sum_i f_{FD}(E_i - E_f, T) \quad (3.41)$$

se procede a construir la matriz densidad, $\rho_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$, según la ecuación 2.56.

3.3.6. Testeo de la implementación SO

En este apartado se explican algunos test que hemos realizado de nuestra implementación. En primer lugar hemos hecho un cálculo LS sobre el átomo de Au aislado igualando los dos PPs $J = 1 \pm 1/2$ con el ánimo de recuperar los resultados SR ya que proporciona SIESTA. El resultado fue satisfactorio ya que se obtenían los mismos valores para los autovalores así como para la energía total. En segundo lugar, hemos comprobado en función de los ángulos (ver apartado 3.3.4) que la matriz correspondiente al acoplo SO obtenida mediante nuestra implementación es equivalente a la obtenida por Elsässer *et al* [57]. Finalmente, hemos comprobado que este tratamiento es exacto mediante la obtención de la energía total en dos orientaciones perpendiculares girando un cristal de FePt $L1_0$. Como se ve en la figura 3.4, el valor de la energía total en la orientación A, E_{tot}^A , es igual al que se obtiene si giramos el cristal $\theta = 90^\circ$, E_{tot}^B .

3.4. Ejemplos del desdoblamiento SO

En los siguientes apartados voy a mostrar algunos ejemplos en los que es significativo la inclusión del acoplo espín-órbita en el hamiltoniano debido a la influencia que éste tiene en algunas de las propiedades de los átomos, moléculas y sólidos, como por ejemplo los desdoblamientos atómicos debido a la rotura de degeneración de los estados con $l > 0$, los desdoblamientos en las bandas de los elementos pesados como el Au y el Pt, o los valores de las anisotropías magnéticas en materiales magnéticos. En los casos en los que sea posible se compararán los valores obtenidos con los datos experimentales.

En el apartado 3.4.1 se verá como aumenta el desdoblamiento de los estados según se incrementa el valor de Z para el oro, la plata, el cobre y el carbono. En el apartado 3.4.2 se mostrará la influencia que tiene el acoplo SO en las bandas para el Au

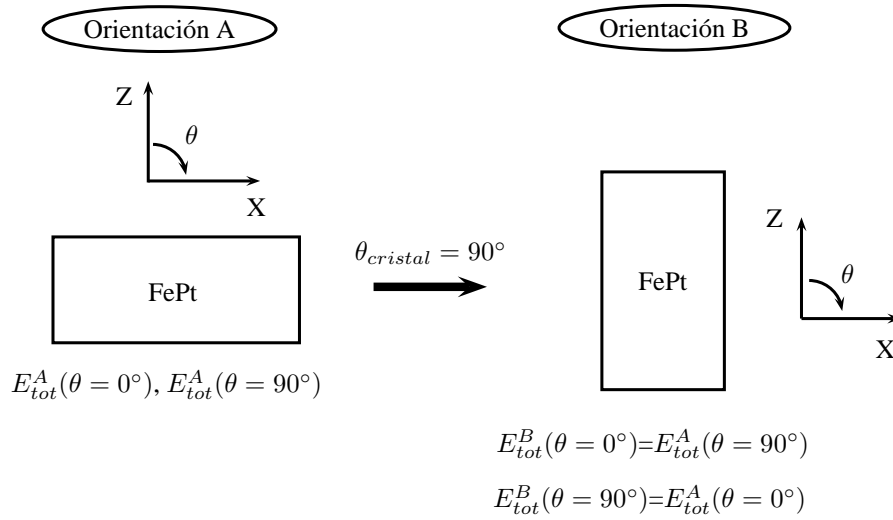


Figura 3.4: Cálculo de la energía total para dos orientaciones diferentes de un cristal de FePt $L1_0$. **Izquierda:** El eje Z está dispuesto paralelamente al eje difícil y el X paralelo al eje fácil. $E_{tot}^A(\theta)$ representan las energía en ambas orientaciones, X e Y; **Derecha:** Cristal orientado perpendicularmente al caso A. Las energías ahora se representan por $E_{tot}^B(\theta)$.

y el Pt, y se calcularán valores característicos para algunos de los puntos de alta simetría en la zona de brillouin. Del mismo modo, en el apartado 3.4.3, se obtendrán los desdoblamientos producidos por la interacción SO en las bandas para algunos semiconductores. Una propiedad significativa del Au en su estado sólido, es la aparición de un estado de superficie justicado mediante la interacción SO como veremos en el apartado 3.4.4. Por último, se intentará justificar en el apartado 3.5 las propiedades magnéticas de algunos materiales mediante el cálculo de las anisotropías magnéticas.

3.4.1. Átomos aislados

En la figura 3.5 se muestran las DOS para los átomos aislados de Au, Ag y Cu. Se han dibujado las DOS cuando no se incluye la interacción espín-órbita (líneas verdes) y cuando sí se incluye (líneas azules). Con el ánimo de comparar los resultados obtenidos a partir de la implementación del acoplo SO en SIESTA con los valores que se obtienen al resolver la ecuación de Dirac, se han superpuesto líneas verticales rojas en los puntos donde se tienen los autovalores correspondientes solución a esta ecuación. Como característica principal se puede apreciar el aumento que se produce en los desdoblamientos de los estados d (distancia entre los estados $d_{5/2}$ y $d_{3/2}$) a medida que aumentamos el número atómico de derecha a izquierda en la figura 3.5.

En la tabla 3.1 se pueden ver los valores de los estados d y p referidos al nivel

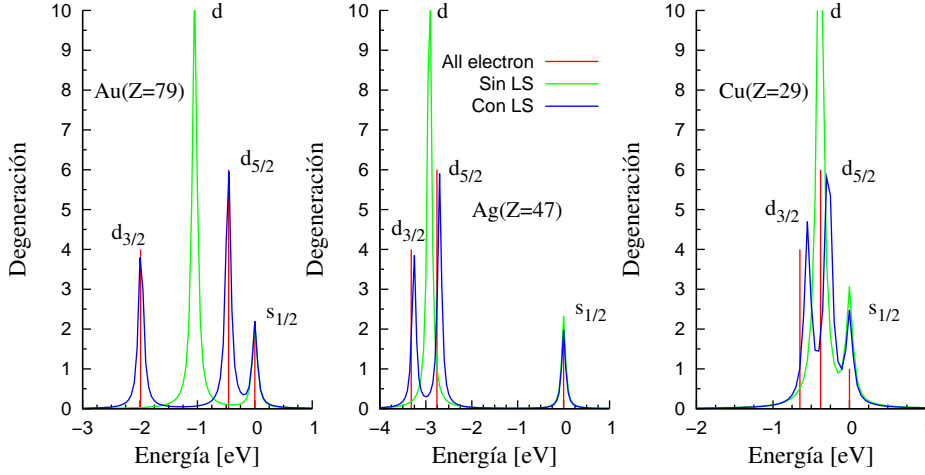


Figura 3.5: Representación de la densidad de estados para los átomos de Au, Ag y Cu. Cada una de las dos curvas coloreadas de las gráficas muestran la inclusión del acoplo espín-órbita en la energía total (curva azul) o no (curva verde). Se han superpuesto a las gráficas mencionadas líneas verticales rojas en las posiciones de los autovalores cuando se resuelve la ecuación de Dirac. En los tres casos, las curvas verdes muestran los estados d degenerados a -1.04 eV para el Au, -2.92 eV para la Ag y -0.38 para el Cu. Tras la inclusión del acoplo SO se rompe la degeneración en J obteniendo dos picos para $l = 2$, $d_{5/2,3/2}$ y uno para $l = 0$, $s_{1/2}$. Los desdoblamientos disminuyen desde 1.52 eV para el Au hasta 0.27 eV para el Cu (ver tabla 3.1).

de fermi de los átomos de Au, Ag, Cu y C cuando se ha incluido el acoplo SO en el hamiltoniano. La tabla está dividida en dos partes generales: la primera muestra las especies atómicas con los correspondientes momentos angulares y la segunda presenta los autovalores y desdoblamientos según se tenga en cuenta o no el acoplo SO en la simulación, respectivamente. En la columna tercera se muestran los valores para los estados p y d para cada átomo, E_D . En las cuatro columnas siguientes se obtienen estos mismos estados y sus correspondientes desdoblamientos cuando se incluye la interacción SO mediante la inclusión de un término en el hamiltoniano autoconsistente (columnas 4 y 5), E_{SO} y ΔE_{SO} , o mediante teoría de perturbaciones (columnas 6 y 7), E_P y ΔE_P . Se ha especificado en este último caso las correcciones a primer y segundo orden, E_1 y E_2 , respectivamente. Se puede observar a partir de los valores de la tabla 3.1 el aumento que se produce en los desdoblamientos SO a medida que se aumenta el número atómico. Por ejemplo, para el Au se tiene que $\Delta E_{SO}^{Au}(d) = E_{d_{5/2}} -$

$E_{d_{3/2}} \approx 1.5$ eV para $Z=79$ y $\Delta E_{SO}^{Cu}(d) \approx 0.27$ eV para el Cu con $Z=29$. En la Tabla también se ha incluido el átomo de C cuyo $Z=6$. Según el trabajo de Bachelet y Schlüter [48], para este átomo se tendrá un desdoblamiento de 0.01 eV. El valor obtenido en nuestros cálculos están en buen acuerdo con este valor.

Átomos	$E_0(l)$	$E_D(l)$	$E_{SO}(l)$	$\Delta E_{SO}(l)$	$E_P(l)$	$\Delta E_P(l)$	E_1	E_2
Au (d)	-1.049	-2.041	-1.983		-1.967		-0.906	-0.017
		-0.508	-0.464	1.52	-0.462	1.50	0.599	-0.017
	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.000
		5.145	4.742		4.811		-0.320	0.000
(s)		5.303	5.319	0.37	5.314	0.50	0.183	0.000
	3.844	3.763	3.758		3.758		-0.085	0.000
		3.894	3.888	0.13	3.888	0.13	0.044	0.000
Ag (d)	-2.923	-3.318	-3.259		-3.259		-0.335	-0.002
		-2.757	-2.700	0.56	-2.696	0.56	0.223	-0.002
	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.000
		3.844	3.763		3.758		-0.085	0.000
(s)		3.894	3.888	0.13	3.888	0.13	0.044	0.000
	4.054	4.038	4.027		4.026		-0.029	0.000
		4.079	4.068	0.04	4.068	0.04	0.013	0.000
Cu (d)	-0.385	-0.649	-0.548		-0.548		-0.162	-0.001
		-0.378	-0.278	0.27	-0.278	0.27	0.108	-0.001
	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.000
		4.054	4.027		4.026		-0.029	0.000
(s)		4.079	4.068	0.04	4.068	0.04	0.013	0.000
	-8.207	-8.220	-8.206	0.00	-8.217	–	0.000	0.000
		-0.009	0.001		-0.009		-0.006	0.000
C (p)	0.000	0.000	0.010	0.01	0.000	0.009	0.003	0.000

Tabla 3.1: Esta tabla complementa a la figura 3.5 ya que proporciona los valores de los estados respecto al nivel de Fermi y los correspondientes desdoblamientos de los orbitales d para los átomos de Au, Ag y Cu, y los p para el C cuando se incluye el acoplo SO. Además, como referencia para todos los valores calculados se puede ver en la tercera columna los estados obtenidos al resolver la ecuación de Dirac $E_D(l)$. Los valores cuando se ha incluido el acoplo SO se les denominará por $E_{SO}(l)$ y $E_P(l)$, y los desdoblamientos correspondientes por $\Delta E_{SO}(l)$ y $\Delta E_P(l)$. Las dos últimas columnas de la tabla representan las correcciones necesarias a primer y segundo orden en teoría de perturbaciones necesarios para corregir los valores de los estados respecto al sistema sin perturbar (columna segunda).

3.4.2. Metales de transición 5d: Au y Pt

La inclusión de la interacción SO en el hamiltoniano que describe el sistema rompe las degeneraciones en la estructura de bandas de los materiales. Si los átomos constituyentes de estos materiales poseen un número atómico grande, el efecto estará más acusado. Por ejemplo, los elementos de la quinta fila del sistema periódico como el Au y el Pt serán buenos candidatos para ver este comportamiento.

En la figura 3.6 se muestra la estructura de bandas para el Au *fcc* (izquierda) y para el Pt *fcc* (derecha) a lo largo de varias líneas de simetría de la zona de Brillouin. Se presentan las bandas para ambos elementos en los que no se ha tenido en cuenta el acoplo SO (líneas continuas) así como teniendo en cuenta la introducción del LS (líneas discontinuas). Los cálculos realizados aquí se han hecho bajo la aproximación LDA para el funcional de XC usando la parametrización de Ceperley y Alder. El número de puntos k utilizados en zona de Brillouin en ambos casos es de $9 \times 9 \times 9$. Las bandas para ambos elementos se han calculado usando los parámetros de red obtenidos teóricamente en este trabajo que para el Au serán: $(a_0)_{SR}=4.07 \text{ \AA}$ y $(a_0)_{SO}=4.07 \text{ \AA}$ y para el Pt: $(a_0)_{SR}=3.93 \text{ \AA}$ y $(a_0)_{SO}=3.95 \text{ \AA}$. Los valores podemos verlos en la columna de la derecha en la tabla 3.2. En la misma tabla, también se presentan los valores de las constantes de red obtenidas en otros trabajos teóricos como con el uso de ondas planas (PWSCF) [58], usando calculos totalmente relativistas (KKR) [59] o el método de ondas planas aumentadas (APW) [60]. También se han añadido algunos valores característicos de la energía en el punto Γ , ϵ_i . Los valores correspondientes a la primera columna representan la aproximación SIESTA+on-site llevada a cabo por Fernández-Seivane *et al* [6].

3.4.3. Semiconductores

Con el ánimo de comparar los valores de los desdoblamientos SO experimentales de algunas bandas en semiconductores de los grupos III-V del Sistema Periódico en el punto Γ , se han calculado los desdoblamientos del Si, Ge, AlAs, AlSb, GaAs y GaSb. En la tabla 3.3 se muestran los valores de los desdoblamientos en Γ obtenidos mediante la implementación realizada en esta tesis. También se muestra la obtenida mediante la aproximación on-site [6] y los valores experimentales. En la figura 3.7 se puede ver cómo se produce el desdoblamiento en el punto Γ debido a la inclusión del acoplo SO. Es notable el acuerdo que hay entre los valores obtenidos experimentalmente y los proporcionados por mediante nuestra implementación en SIESTA de la interacción SO.

3.4.4. Estados de superficie del Au(111)

Debido a la brusca transición que se produce en un metal cuando se pasa del volumen a la superficie, aparecen novedosas propiedades físicas y químicas que variarán drásticamente respecto a las del volumen. En la dirección normal a la superficie, se produce una rotura de simetría traslacional provocando la existencia de estados electrónicos perpendiculares a la superficie, denominados *estados superficiales*. Para el caso del Au(111), LaShell *et al* [61] realizaron experimentos de fotoemisión de alta resolución obteniendo un desdoblamiento en los estados superficiales del Au, justificando su existencia mediante el acoplo SO.

Mostramos en este apartado los desdoblamientos en los estados superficiales del Au(111). Para ello se ha hecho uso de la implementación del acoplo SO realizada en esta tesis bajo la aproximación GGA para el canje y correlación. El valor del desdoblamiento resultante es de $\Delta k = 0.017 \text{ 1/\AA}$, en buen acuerdo con el resultado experimental de 0.023 1/\AA [61].

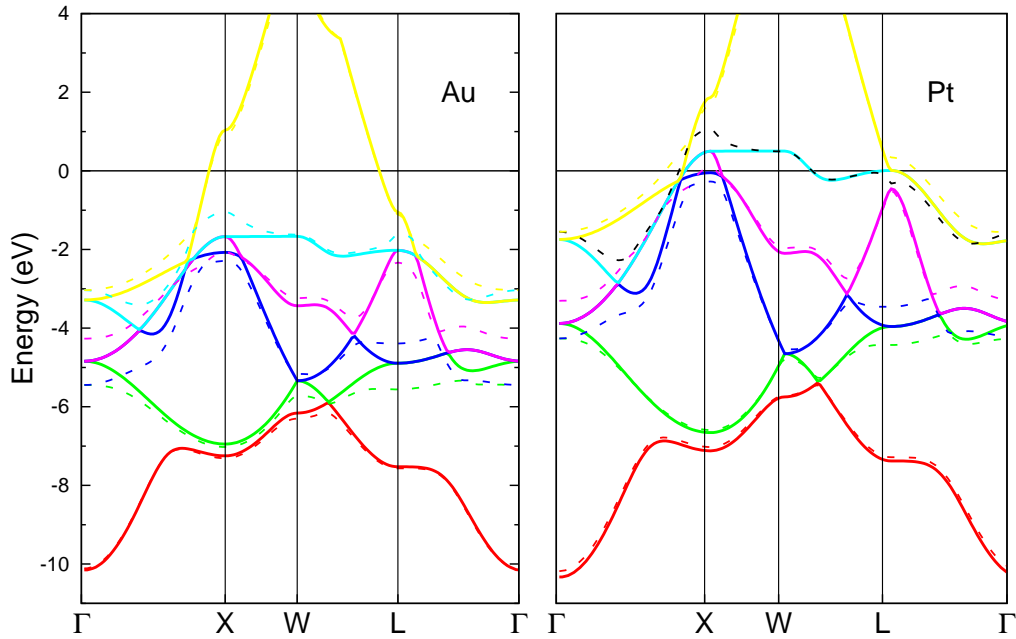


Figura 3.6: Estructura de bandas teórica para el Au y el Pt *fcc* obtenidas para las constantes de red teóricas en equilibrio dadas en el texto. Las líneas discontinuas representan las bandas donde se ha tenido en cuenta la interacción SO, mientras que las continuas no se ha tenido en cuenta. También se muestra en la figura valores de la energía en Γ , ϵ_i .

Pt	SIESTA+LS (EXP.)	PWSCF [58]	KKR [59]	APW [60]	On-site [6]
$a_0(\text{\AA})$	3.95 (3.92)	3.92	3.89	3.92	3.95
$\epsilon_1(\text{eV})$	-10.17	-10.45	-10.56	-10.35	-10.53
$\epsilon_2(\text{eV})$	-4.26	-4.38	-4.48	-4.24	-4.38
$\epsilon_3(\text{eV})$	-3.30	-3.39	-3.47	-3.28	-3.38
$\epsilon_4(\text{eV})$	-1.54	-1.53	-1.65	-1.48	-1.62
Au	SIESTA+LS (EXP.)	PWSCF	KKR	APW	On-site
$a_0(\text{\AA})$	4.07 (4.08)	4.04	4.03	4.04	4.03
$\epsilon_1(\text{eV})$	-10.11	-10.18	-10.23	-9.95	-10.61
$\epsilon_2(\text{eV})$	-5.45	-5.43	-5.41	-5.32	-5.65
$\epsilon_3(\text{eV})$	-4.27	-4.23	-4.23	-4.14	-4.46
$\epsilon_4(\text{eV})$	-3.03	-2.97	-3.04	-2.96	-3.11

Tabla 3.2: Constantes de red a_0 y valores de las energías ϵ_i en el punto Γ para el Au y el Pt en volumen. En la primera columna se muestran los valores calculados mediante la implementación en SIESTA del acoplo SO realizada en esta tesis. En las demás columnas se han especificado los obtenidos mediante otros métodos: PWSCF [58], KKR [59], APW [60] y On-site [6].

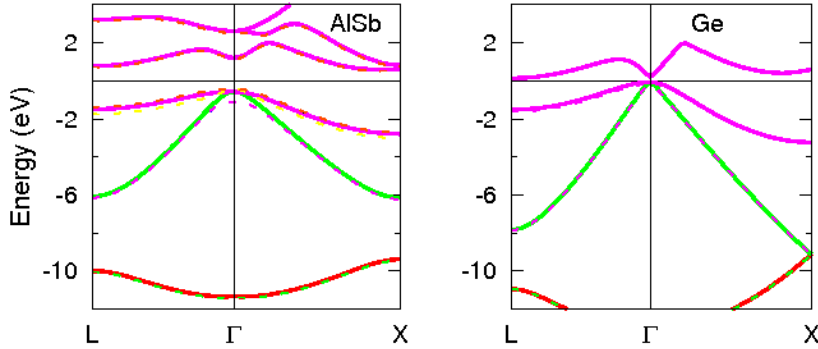


Figura 3.7: Representación de las bandas del AlSb y Ge cuando no se incluye el desdoblamiento SO (líneas continuas) y cuando se tiene en cuenta en el cálculo (líneas discontinuas).

3.5. Ejemplos de anisotropía magnética

Hasta donde sabemos, no se ha realizado todavía ningún cálculo de la anisotropía magnética (MA) para sistemas magnéticos utilizando el formalismo de PPs. Ello es debido a que las energías de MA suelen ser muy pequeñas (del orden de meV o incluso décimas de meV) mientras que no se espera que la aproximación del PP sea lo suficien-

	SIESTA+LS(eV)	On site(eV)		
Semicond.	Δ_0	Δ_0	$\Delta_0(\text{EXP.})$	$a_0(\text{\AA})(\text{EXP.})$
AlSb	0.685	0.685	0.75	6.12(6.14)
AlAs	0.280	0.307	0.28	5.67(5.66)
GaAs	0.330	0.357	0.34	5.61(5.65)
GaSb	0.728	0.727	0.64	6.02(6.09)
Si	0.046	0.044	0.04	5.40(5.43)
Ge	0.288	0.296	0.29	5.61(5.65)

Tabla 3.3: Valores calculados mediante las aproximaciones SIESTA+LS, On-site [6] y experimentales de los desdoblamientos SO en algunos semiconductores de los grupos III-V del sistema periódico. En huerva: Desktop/Test-LS

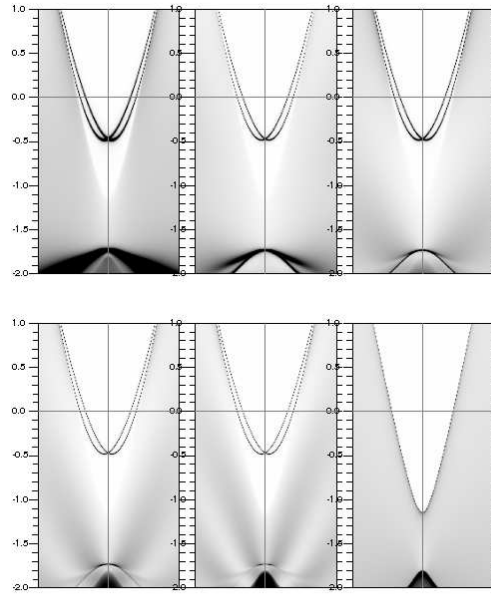


Figura 3.8: Desdoblamientos SO de los estados de superficie del Au(111). Las diferentes figuras representan las bandas desde la superficie (de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo) hacia el *bulk*. El desdoblamiento en el espacio k obtenido es de, $\Delta k = 0.017 \text{ 1/\AA}$.

temente precisa para dar cuenta de estas pequeñas diferencias. Aún así, y ya que su implementación no resultó demasiado costosa, hemos aplicado el formalismo descrito en la sección 3.3.4 para calcular la MA en diversos sistemas magnéticos –esto es, que presentan una polarización de espín neta. Hemos elegido casos que nos permiten hacer

una comparación directa de la MA calculada aquí, con la obtenida bien experimentalmente o mediante formalismos más exactos que no emplean PPs (*full-potential*, LMTO, etc.) sino que incluyen explícitamente el acoplo SO para todos los electrones, tanto del core como de valencia.

Primero haremos un estudio de la fase $L1_0$ para diferentes aleaciones binarias M-NM, donde M es un metal 3d magnético (Fe o Co) y NM es otro metal no magnético (Au, Pt, Pd). En concreto, calcularemos la denominada anisotropía magnetocristalina (MCA) como la diferencia de energía total cuando los espines se alinean paralelos o perpendiculares a los planos atómicos. Realizaremos también un estudio exhaustivo de la influencia de los parámetros de cálculo empleados en SIESTA sobre los valores de la MCA en los casos del FePt y el CoPt. En la segunda subsección abordaremos dos moléculas, Mn6 y Co4, y calcularemos la MA en función de los ángulos θ y ϕ para así determinar los ejes de magnetización fáciles y duros.

3.5.1. MCA en aleaciones metálicas $L1_0$

En la Figura 3.9 representamos la celda unidad de la fase $L1_0$ existente para numerosas aleaciones metálicas. Consiste de dos celdas fcc desplazadas a lo largo de la diagonal del cubo. Además, la presencia de dos átomos distintos genera una distorsión vertical por lo que su estructura está determinada por dos parámetros (véase Figura 3.9), las constantes de red en el plano, a , y fuera del plano, c . Las películas delgadas fabricadas mediante fases ordenadas $L1_0$ de FePt o CoPt pueden ser usadas para construir materiales con alta densidad de grabación magnética, ya que poseen valores altos de la MAE. En lo sucesivo, nos referiremos a al valor de MAE como la diferencia en la energía total cuando el eje de magnetización está en el plano y cuando está fuera del plano:

$$MCA_{L1_0} = E_{tot}(\theta = 90^\circ) - E_{tot}(\theta = 0^\circ) = E_{tot}^{\parallel} - E_{tot}^{\perp} \quad (3.42)$$

Así, un valor positivo (negativo) de MCA indicará que el eje fácil (duro) es el de fuera de plano.

Estudio preliminar:

Nos hemos centrado primero en las aleaciones FePt y CoPt para realizar un estudio sistemático de la precisión de SIESTA en el cálculo de los momentos magnéticos y las MAs. Para ello, hemos contruido diferentes PPs para cada átomo, variando el radio del pseudo-core tanto bajo LDA como GGA. Como ya se ha comentado en la sección 2.3, utilizar radios grandes (pequeños) excluimos (incluimos) las correcciones de la carga del core al XC. Además, hemos empleado dos tipos de bases diferentes; DZP y SPD (ver apartado 2.5).

En primer lugar, examinamos la influencia del *core correction* (cc) sobre las MCA

y los momentos magnéticos (MMs). En la Figura 3.10 mostramos su evolución para los dos funcionales y las dos bases. Se puede comprobar de inmediato la relevancia del cc, puesto que las MCAs varían entre 5 y 15 meV para el CoPt y 0 y 7 meV para el FePt. Los MMs muestran también grandes variaciones, entorno a $0.5 \mu_B$ para los materiales magnéticos y la mitad para los no magnéticos. Afortunadamente, vemos una convergencia aceptable para todos los esquemas según reducimos el radio r_c^{ps} ; esto es, para $r_c^{ps} < 0.5$ bohr las MCAs convergen dentro de un 1 meV. En lo que resta de sección sólo consideraremos valores de r_c^{ps} convergidos, si bien requieren una resolución del grid en espacio real bastante grande (Mesh 500 Rydberg para LDA y hasta 1000 para GGA), lo cual incrementa sensiblemente los tiempos de cálculo.

Un segundo estudio se muestra en la Figura 3.11, donde representamos la energía total, la MCA, y los MMs atómicos frente al parámetro a . Se ha fijado al cociente c/a igual al valor experimental 0.968 para el CoPt y 0.981 para el FePt. Si nos fijamos en la energía total vemos que tanto la elección de la base como el XC tienen una gran influencia. Si utilizamos la base más precisa (SPD) encontramos el comportamiento típico; LDA da un parámetro de red menor y GGA mayor que el experimental. Sin embargo, para la segunda base (DZP) en el caso del CoPt esta tendencia se invierte. Para el FePt ambos XC sobrestiman el parámetro de red. Las diferencias en la MCA, por otro lado, son de hasta 1 meV entre los dos funcionales y las dos bases. Vemos que para la base DZP la MCA es prácticamente independiente del XC (MCA(FePt)=0.5 meV y MCA(CoPt)=5.4 meV) mientras que las obtenidas con SPD presentan los valores más extremos y además una dependencia más fuerte con a –ya que sus pendientes son mayores que las de las DZP. La misma tendencia se infiere de los MMs, teniéndose para el caso DZP $\mu(\text{Co})=1.87 \mu_B$ y $\mu(\text{Pt})=0.30 \mu_B$ en el CoPt y $\mu(\text{Fe})=3.10 \mu_B$ y $\mu(\text{Pt})=0.19 \mu_B$ en el FePt. La base SPD, por otro lado, da MMs mayores en el CoPt e igual o menor para el FePt.

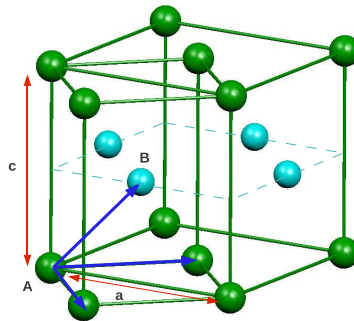


Figura 3.9: Representación esquemática de la estructura $L1_0$.

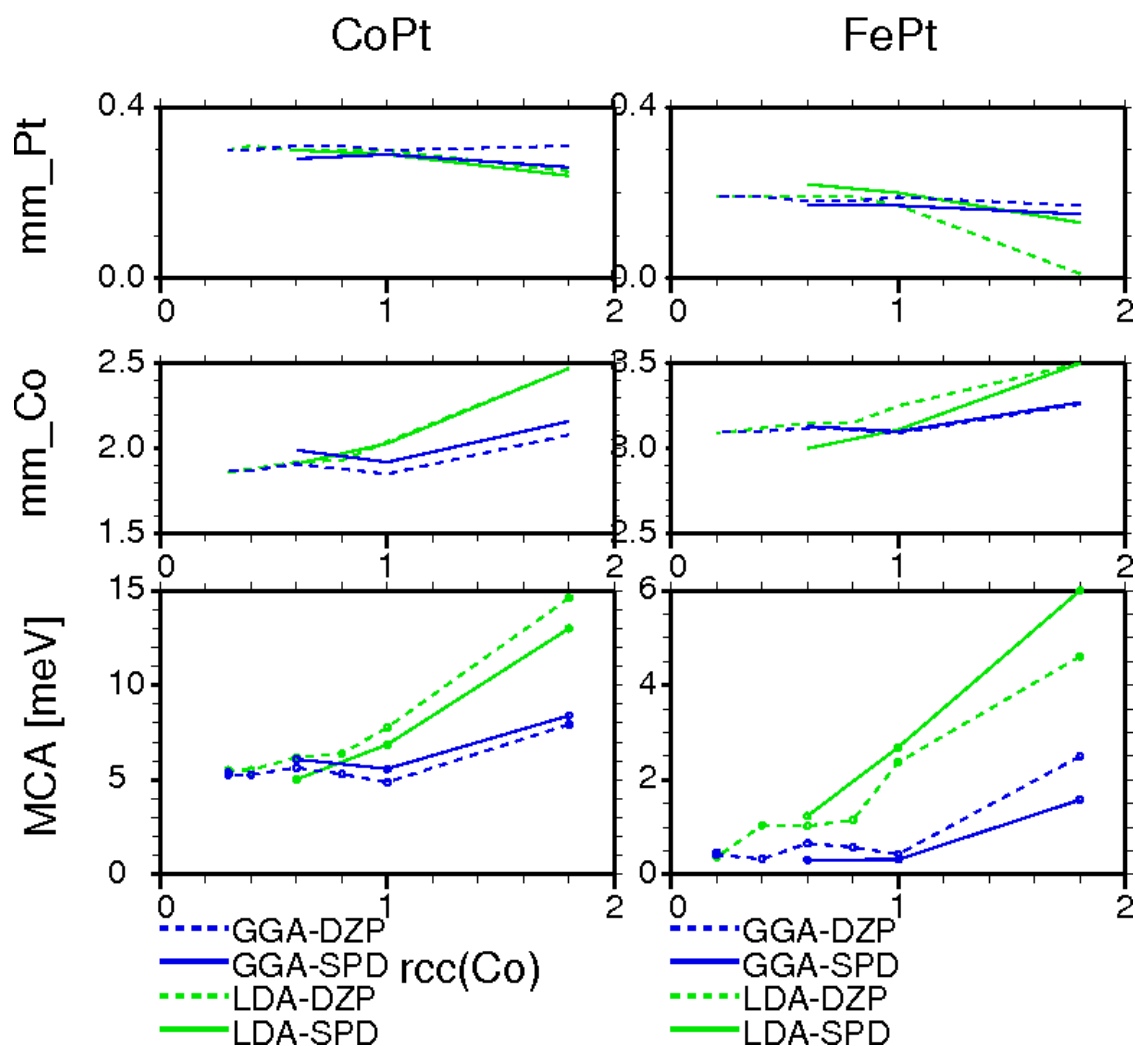


Figura 3.10: MAE y mm en función del cc para las aleaciones de FePt y CoPt.

Resultados:

La Tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos con parámetros convergidos para las distintas aleaciones binarias consideradas. Las MCAs que se se presentan han sido evaluadas para los parámetros estructurales experimentales, segunda y tercera columnas. Hemos realizado también cálculos incluyendo correcciones de tip U (sección 2.3.1) empleando los mismos valores que Mryasov *et al* [62] para los parámetros U y J : $U_{Co} = 1.70$, $J_{Co} = 0.911$; $U_{Fe} = 1.52$, $J_{Fe} = 0.844$ y $U_{Pt} = 0.54$ y $J_{Pt} = 0.544$. También listamos los valores de la MCA experimental, así como el rango de valores publicados por otros grupos generalmente empleando formalismos *full-potential* o LMTO.

La comparación de los resultados nos da un comportamiento cualitativo razonable. Así, se obtienen anisotropías con el eje fácil fuera del plano para el CoPt y el FePt,

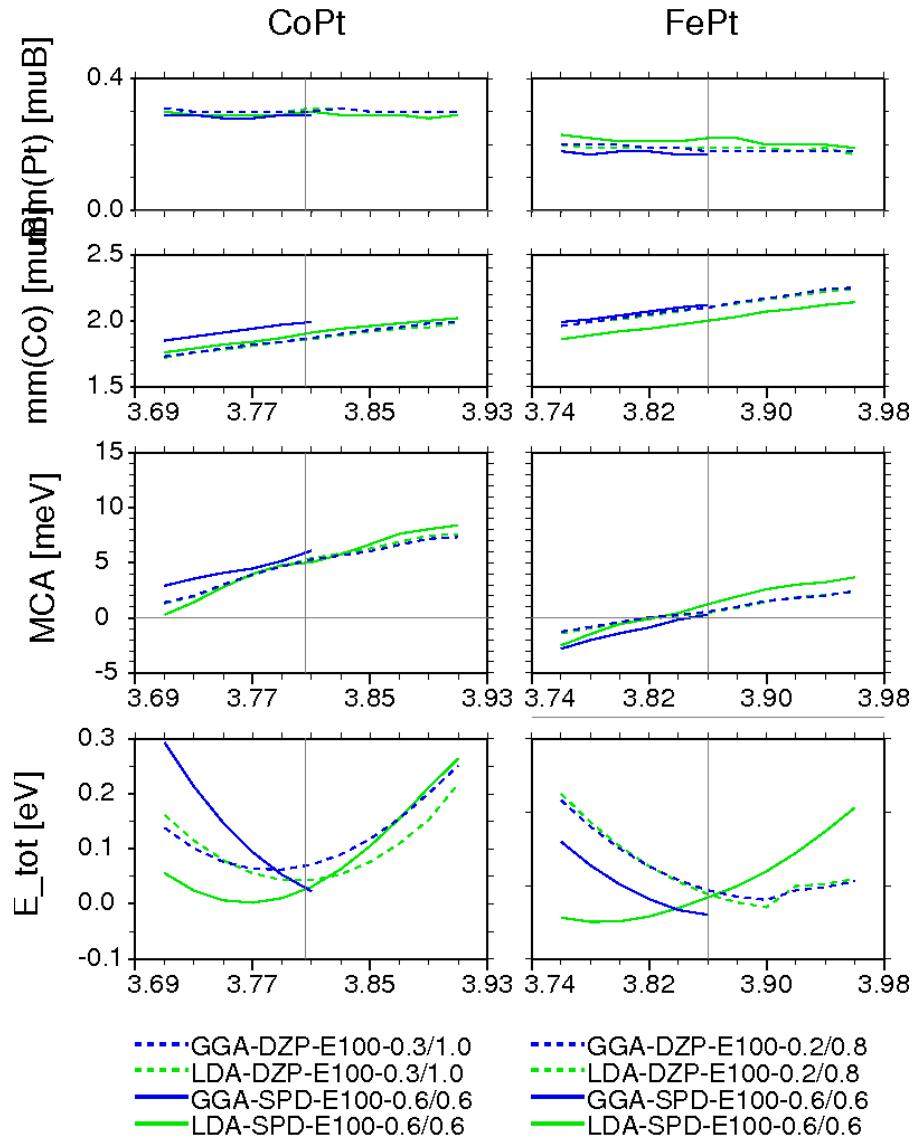


Figura 3.11: Representación de la energía total, la anisotropía magnetocristalina y los MMs atómicos para las aleaciones metálicas CoPt (izquierda) y FePt (derecha) en función del parámetro de red a .

en acuerdo con el experimento. Sin embargo, su valor está sobrestimado en el caso del CoPt y subestimado en el FePt respecto al resto de estudios teóricos. En el caso del FeAu y FePd las desviaciones son parecidas. En la tabla 3.5 se muestran los MM totales de cada átomo. Desafortunadamente, no hemos encontrado una razón clara para explicar las desviaciones que presentan nuestros cálculos de los obtenidos bajo full-potential. Notamos, sin embargo, que nuestros cálculos SIESTA ya presentan desviaciones considerables en el valor de a (véase figura 3.11), así como en el de los

	a	c	exp	XC	SIESTA	SIESTA+U	Galanakis [63]
FePt	3.86	0.981	1.2 [64]	LDA	1.24	2.61	3.81
				GGA	0.31	1.49	3.99
CoPt	3.81	0.968	1.0 [65]	LDA	5.03	7.40	2.14
				GGA	6.09	7.43	1.86
FeAu	4.08	0.939	–	LDA	-0.82	-0.68	0.15
				GGA	-1.59	-1.52	1.14
FePd	4.08	0.939	0.37 [66]	LDA	0.13	0.11	-0.07
				GGA	0.02	-0.05	-0.47

Tabla 3.4: Valores obtenidos de la MAE para las aleaciones de FePt, CoPt, FeAu y FePd. La quinta columna representa los valores de la MAE con el acoplo SO. La sexta presenta el mismo cálculo pero incluyendo el término Hubbard (ver sección 2.3.1). En la tercera columna se muestran los valores experimentales de las MAEs para los casos de que se dispone de ellos.

	SIESTA		SIESTA+U	
	LDA	GGA	LDA	GGA
FePt Fe	3.00	3.12	3.10	3.17
Pt	0.22	0.17	0.19	0.15
CoPt Co	1.91	1.99	2.04	2.12
Pt	0.30	0.29	0.28	0.25
FeAu Fe	2.99	3.07	3.22	3.30
Au	-0.09	-0.09	-0.13	-0.18
FePd Fe	3.04	3.10	3.14	3.25
Pd	0.23	0.17	0.20	0.15

Tabla 3.5: Momentos magnéticos atómicos para las diferentes aleaciones simuladas en esta tesis.

momentos magnéticos Puesto que estos dos valores vienen determinados por el cálculo LSDA –el acoplo SO no los varía apenas. Podemos concluir que la causa de las desviaciones no es un tratamiento impreciso del acoplo SO, sino más bien del propio LSDA. En este punto no sabemos si se trata de un efecto de las bases (AOs frente a ondas planas) o una deficiencia del formalismo del PP, a pesar de haber utilizado la corrección cc.

3.5.2. MCA en moléculas magnéticas

En la figura 3.12 mostramos las estructuras optimizadas bajo LDA para las moléculas $\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{H-sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4$ –de ahora en adelante Mn6 y $\text{Co}_4(\text{hpm})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_4$ –de ahora en adelante Co4. La estructura del Mn6 se puede considerarse formada por dos planos paralelos, cada uno de los cuales está formado por tres ramas terminadas en un benceno. Si bien la molécula no contiene elementos pesados, presenta una anisotropía magnética de aproximadamente 2.4 meV [67]. La molécula de Co4 la podemos ver en la parte dercha de la figura 3.12 y está compuesta por un cubo central distorsionado cuyos vértices son átomos de oxígenos y cobaltos alternos. Unidos a la parte superior e inferior del cubo se tienen cuatro ramas formadas por bencenos.

Según los valores teóricos de Cremades *et al* [67] la molécula de Mn6 presenta un valor de ≈ 2.4 meV de la MCA, mientras que con nuestra implementación hemos obtenido un valor de 0.6 meV. Para la molécula de Co4 el valor teórico obtenido por Baruah *et al* [] es de 1.98 meV en perfecto acuerdo con nuestros cálculos que proporcionan un valor de 1.9 meV de la MAE.

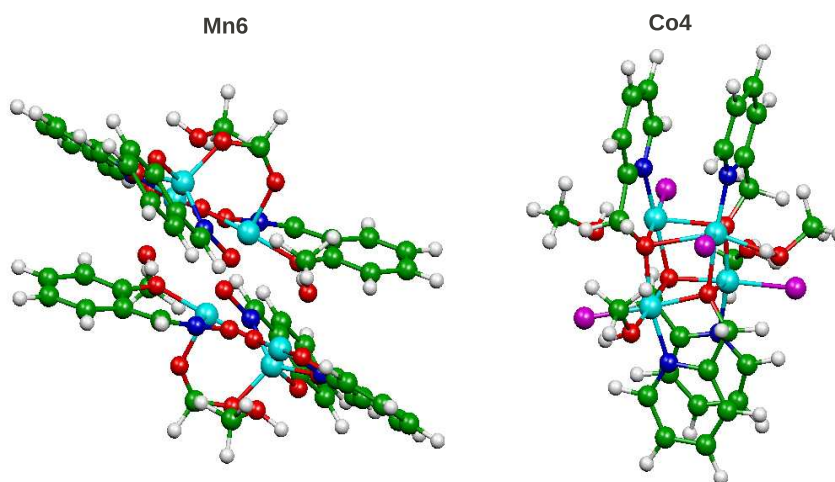


Figura 3.12: **Izquierda:** Moléculas de Mn6 y **derecha:** molécula de Co4. Los átomos de C se representan mediante esferas verdes, los O rojas, los H blancas, los N azul oscuro, los Mn mediante esferas color turquesa, los Cl rosas y los cobaltos turquesa.

Capítulo 4

Estudio *ab initio* de nanopartículas de Au cubiertas con Tioles

4.1. Introducción

Una area de la nanotecnología se centra en el estudio de nanopartículas (NPs) metálicas compuestas por un número de átomos que variará entre unos pocos y algunos cientos. Estas NPs jugarán un papel importante en dispositivos optoelectrónicos [68, 69], sensores biológicos [70], reacciones catalíticas [71] y aplicaciones biomédicas [72, 73]. El interés suscitado no está ligado únicamente a estas aplicaciones sino también a un interés desde un punto de vista fundamental [74]. Las NPs muestran una gran afinidad por adsorber diferentes moléculas orgánicas con objeto de ocupar sus orbitales frontera no saturados, produciendo un efecto estabilizador en la NP [75, 76]. Mediante la funcionalización de las NPs se puede controlar las propiedades físicas y químicas en función del tamaño y el recubrimiento de éstas.

Los organismos vivos están formados por células cuyo tamaño es del orden de 10 μm . Las partes que forman estas células tienen sin embargo tamaños del orden de los nm, como por ejemplo, las proteínas. El tamaño de estos constituyentes es comparable con las NPs que puede fabricar el hombre. Esto sugiere la idea de utilizarlas para “espiar” el funcionamiento de las células [77, 78]. Para ello, las NPs serían cubiertas con medicamentos y transportadas hasta zonas tumorales o incluso utilizadas en la localización de virus [72]. Esto sin embargo no es tan sencillo, ya que en función del uso que se quiera hacer de ellas es necesario que cumplan ciertas propiedades. Principalmente, en biomedicina es necesario que sean inertes en contacto con los tejidos vivos, además, hay que controlar el tamaño y la forma, ya que las NPs no interaccionarán del mismo

modo con agregados cuyo tamaño es del orden de μm que con otros constituyentes de menor tamaño, es decir, será necesario elegir si deseamos NPs de igual, menor o mayor tamaño que el objetivo biológico a tratar. Una propiedad no menos necesaria es la capacidad de respuesta de las NPs a la presencia de campos magnéticos, ya que de esto depende en gran medida su manipulación.

En la última década, las NPs de Au cubiertas con tioles (Ths) han sido ampliamente estudiadas tanto desde un punto de vista experimental [79, 80, 75, 81, 82, 83, 84, 85, 76, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92] como teórico [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116], pero a pesar de estos trabajos ya se encuentren cubiertas por algún tipo de grupo molecular o no, la estructura atómica final y sus propiedades resultantes son aún desconocidas.

Si partimos de la base de que las NPs están constituidas por un *core* de X átomos de Au, Au_X , cubierto por un número de tioles, N_{th} , se puede decir que dos van a ser las causas principales que hacen difícil su caracterización: la primera radica en la dificultad de saber cuál será el modo en que los grupos funcionales de Ths se adsorben en la superficie y, por otro lado, cómo se reorganizarán los átomos en el interior de la NP debido a esta adsorción. Maksymovych *et al* [117] estudió desde un punto de vista experimental la adsorción de tioles en monocapas auto-organizadas (SAMs) de Au(111) basándose en imágenes de Microscopía de Efecto Túnel (STM) proponiendo un modelo en el cual los azufres de los Ths se unían con un átomo de Au extraído de la superficie (111) para formar **grapas** o usando el término anglosajón **staples**¹; es decir, se formaban grupos RS-Au-SR como podemos ver en la figura 4.3(c). Este característico modo de adsorción fue inmediatamente confirmado por Jadzinsky *et al* [90] mediante el uso de rayos X en NPs compuestas por 102 átomos de Au y cubiertas con 44 grupos de ácido mercaptobenzoico (*p*-MBA). Encontraron que la estructura atómica de los cluster consistían de un core con simetría D_{5h} de 79 átomos de Au protegidos por una *capa* compuesta de $\text{Au}_{23}(\text{p-MBA})_{44}$, formada ésta última por *staples* dobles, $\text{Au}(\text{SR})_2$, y triples, $\text{Au}_2(\text{SR})_3$, ver la figura 4.3(d). Recientemente, Zhu *et al* [103] han conseguido cristalizar NPs compuestas por 25 átomos de Au cuyo core, Au_{13} , posee simetría D_{2h} encontrándose rodeadas de *staples* simples y dobles. Sólo unas pocas NPs han podido ser cristalizadas dada su gran estabilidad. Un análisis de su estructura electrónica reveló que se comportan como “super-átomos” [118], en los cuales se considera que hay unos “super-orbitales atómicos” deslocalizados por toda la molécula ocupados por los electrones formando capas electrónicas cerradas, en analogía con el *modelo electrónico de capas* atómico. Esto producirá una estabilidad en las NPs similar a la que presentan un *gas noble*. Existen ejemplos que dan cuenta de esta estabilidad como son los trabajos de López-Acevedo [108] para NPs $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$, o para NPs de menor tamaño, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^q$, los de De-enJiang [109].

¹A lo largo de todo el capítulo emplearé el término *staple* en *italica* en lugar de su traducción en castellano de *grapa*.

Desde un punto de vista teórico, y hasta los estudios realizados por Maksymovich *et al*, el modo de adsorberse los Ths en la superficie de Au(111) favorecían tanto la adsorción de los átomos de azufre en posiciones top [119, 120], como la adsorción en 2 ó 3-*fold* [121]. En cuanto a los trabajos realizados sobre NPs, la mayoría se basan en clusters de 38 oros, Au_{38} , cubiertos con grupos $(\text{SR}=\text{SCH}_3)$. Häkkinen *et al* [94] propuso un modelo para la adsorción de los S en la superficie del Au para moléculas compuestas por 24 Ths, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$. En éstas, los azufres se adsorbían en posiciones *bridge* cubriendo un octaedro truncado con simetría cúbica centrada en las caras (*fcc*). Posteriormente, el modelo propuesto por Häkkinen fue mejorado reemplazando la adsorción de los S en *bridge* por la formación de *staples* simples [100] y dobles [107] así como formando tetraunidades [97]. La estructura más estable hasta la fecha consiste de un core compuesto por dos icosahedros adheridos por una de sus caras y cubiertos a su vez por nueve *staples*-simples y -dobles: $[\text{Au}]_{5+18}[\text{Au}(\text{SR})_2]_3[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$ [105].

El Au es un buen candidato para la fabricación de NPs para uso médico, ya que es inerte en contacto con los tejidos biológicos. Uno de los resultados más inesperados encontrados recientemente en NPs de Au cubiertas con tioles es su carácter ferromagnético y su anisotropía magnetocristalina [75, 81, 83, 92]. La existencia de magnetismo en estas NPs resultaría importante en aplicaciones médicas. Según los trabajos de Zhang [75, 81], Crespo *et al* [83] y Garitaonandia *et al* [92], como consecuencia de la adsorción de Ths en la superficie limpia de las NPs de Au, se produce una transferencia de carga desde los orbitales *d* de los Au superficiales al tiol de aproximadamente $0.036 e/\text{atomo}$. Se puede estimar el momento magnético por átomo de Au unido a un átomo de S en $\mu_{at} = 0.036\mu_B$, donde μ_B es el magnetón de Bohr. Esta transferencia produce un incremento en el número de huecos del Au, posibilitando, en principio, el carácter magnético observado en estas NPs. El tamaño de las NPs estudiadas en este trabajo son de aproximadamente 1.6 nm , estimando que la NP limpia está formada por 79 átomos, de los cuales el 75 % se encuentran en la superficie.

Hasta la fecha, no ha sido posible cristalizar este sistema y los trabajos experimentales existentes muestran dispersión en la composición, el tamaño y las propiedades electrónicas de éstas NPs, por lo que no es posible obtener una estructura definitiva única. Por tanto, las medidas realizadas sobre estas NPs no corresponderán a estructuras máxima estabilidad, sino que serán valores promedios de fases metaestables siendo los recubrimientos, el tamaño y la configuración del core así como la estructura de la capa protectora diferente de una NP a otra. Al hilo de esto, De-en Jiang *et al* [100] ha realizado un estudio DFT usando dinámica molecular (MD) sobre NPs de Au variando el recubrimiento *x* de Ths, desde 2 hasta 24, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_x$. Encontraron que la presencia de *staples* en la formación de las NPs produce una mayor estabilidad con respecto a la adsorción en *bridge* así como una reestructuración del core de átomos de Au. Además de esto, para altos recubrimientos, la optimización geométrica de las NPs produce una dimerización de las *staples*, $-\text{Au}_2(\text{SR})_3-$ [100].

La parte energética y estructural de nuestro trabajo es similar al realizado por De-en Jiang *et al* pero con la salvedad de que nosotros hemos realizado una exploración más exhaustiva para cada recubrimiento. Hemos realizado simulaciones de dinámica molecular para clusters compuestos por 38 átomos de Au con recubrimientos desde 1 hasta 32 Ths. Hemos considerado tres tipos bien diferenciados de cores para las NPs y para cada caso, los Ths se dispusieron inicialmente adsorbidos en *bridge* o formando *staples*. Para todas las NPs relajadas hemos obtenido valores para la energía, las posiciones atómicas y hemos realizado una caracterización electrónica sistemática. El estudio confirma la importancia de la reconstrucción del core: cuando el número de Ths que cubren la NP es pequeño el core forma una estructura “esférica” *fcc* cubierta por una mezcla de tioles adsorbidos en forma de *staples* y en posiciones *bridge*; para recubrimientos intermedios, las NPs más estables corresponden a un nuevo tipo de geometría del core que hemos denominado **tubular** cubierta en su mayor parte por *staples*; cuando el número de tioles es 24, recuperamos la estructura **bi-icosahédrica** de Pei *et al*; finalmente, para altos recubrimientos sólo se han considerado estructuras *fcc* para el core habiéndose un descenso en la estabilidad de las NPs con este incremento. En cuanto al análisis de la carga de las NPs podemos decir que se produce una transferencia entre los átomos superficiales de Au y los tioles de $\approx 0.2e$. Es notable el hecho de que esta transferencia de carga es independiente del tipo de reconstrucción así como del tipo de recubrimiento que se tenga en las NPs. La densidad de estados proyectada (PDOS) sobre átomos u orbitales atómicos (AOs) no muestra evidencia de la formación de capas cerradas electrónicas, implicando que el concepto de superátomo no es aplicable a estas NPs. También se ha realizado un análisis cualitativo del enlace entre los átomos de Au superficiales y los azufres de los tioles mediante las COOP. Como resultado se obtiene que el enlace se produce entre los orbitales *d* y *p* de los oros y azufres, respectivamente, independientemente de si se adsorben en posición *bridge* o en formando *staples*. En cuanto a la parte magnética, no se han encontrado en ninguno de los casos indicios de ferromagnetismo.

4.2. Detalles teóricos

A lo largo de este trabajo asumiremos NPs cuya estructura vendrá dada por $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_5)_{N_{Th}}$ donde N_{Th} representa el número de tioles adsorbidos y variará desde 1 hasta 32. Para las configuraciones esféricas se considerará que el recubrimiento variará desde $\theta_{th} = 0$ tioles adsorbidos a la superficie hasta $\theta_{th} \approx 100\%$, en cuyo caso se tendría un tiol por cada átomo superficial de Au, ya que como veremos en el apartado 4.3 la superficie inicial de las NPs esféricas tienen 32 átomos de Au. En cuanto a los tioles podemos apuntar que en nuestro caso están compuestos por 2 átomos de carbono en contraste con los trabajos teóricos previos cuyas cadenas son de 1 C. Esto se hace para asegurar que las propiedades químicas entorno a los azufres sean más similares a las poseí-

das en cadenas más largas. El coste computacional resultado de añadir este átomo de carbono con sus dos átomos de H resultó ser asequible.

Salvo en algunos trabajos en los que se ha usado la aproximación LDA para tratar el potencial de canje y correlación en las simulaciones de las NPs de Au cubiertas con tioles [116, 94], la mayoría ha empleado la aproximación GGA (ver por ejemplo [97, 100, 107, 105]). Nosotros hemos realizado el estudio bajo LDA, ya que tras realizar algunas comparaciones para GGA y LDA de algunas de las NPs obteníamos geometrías y tendencias energéticas muy similares si bien LDA proporcionaba distancias Au-Au más cercanas a los valores experimentales del Au *bulk*, $d_{Au-Au} = 2.83\text{\AA}$, ya que en nuestro caso $d_{Au-Au}^{LDA} = 2.80\text{\AA}$. Así pues, en todo el estudio llevado a cabo para las NPs se ha empleado la aproximación LDA para la energía de intercambio y correlación usando la parametrización de Ceperley y Adler [23]. Los PPs se han generado bajo el esquema de Troullier y Martins bajo LDA [38]. Para la base de orbitales atómicos (AO) se ha usado un potencial de confinamiento 100 meV. Las integrales a tres centros han sido calculadas sobre un mallado tridimensional en el espacio real usando como parámetro de corte 200 Ry. La temperatura usada en la distribución de Fermi-Dirac para calcular los números de ocupación fue de 50 meV.

La energía total de cualquier NP para un recubrimiento determinado de Ths dependerá de las coordenadas de los átomos constituyentes. Tratada como función matemática se puede imaginar que la energía está representada por una hipersuperficie compuesta de un número enorme de máximos, mínimos y puntos de silla. El problema en la búsqueda del mínimo surge cuando el espacio que se intenta explorar es tan grande que no somos capaces de rastrearlo en su totalidad. Una herramienta ampliamente usada en estos casos consiste en el método de **Recocido Simulado** (SA), explicado en el apartado 2.9.2. El método de SA nos permite mediante una elevación de la temperatura del sistema buscar otros mínimos que proporcionen configuraciones para las NPs más estables, ya que al aumentar la temperatura y por tanto la energía, sera posible sobrepasar barreras energéticas que con métodos basados en los gradientes no sucederá, ya que en éstos se parte de una configuración atómica elegida intuitivamente y se finaliza en el mínimo local más cercano.

Para cada recubrimiento de Ths se ha realizado una amplia exploración del espacio de fases con el ánimo de obtener el mayor número de fases metaestables para cada recubrimiento de tioles y disponer de una tendencia general de su comportamiento. Se puede decir que para cada N_{th} existen numerosas configuraciones dependiendo de: la estructura del core, de como se adsorban los tioles, así como de la proximidad entre ellos en la superficie de la NP. En general, el proceso que hemos seguido para obtener todas las configuraciones de las NPs mostradas en esta tesis se puede resumir como sigue: primero hemos realizado un proceso de relajación usando el método CG (ver apartado 2.9.1) tras situar a los átomos en posiciones iniciales intuitivas. A la estructura resultante se le ha sometido a un proceso de SA comenzando con una temperatura

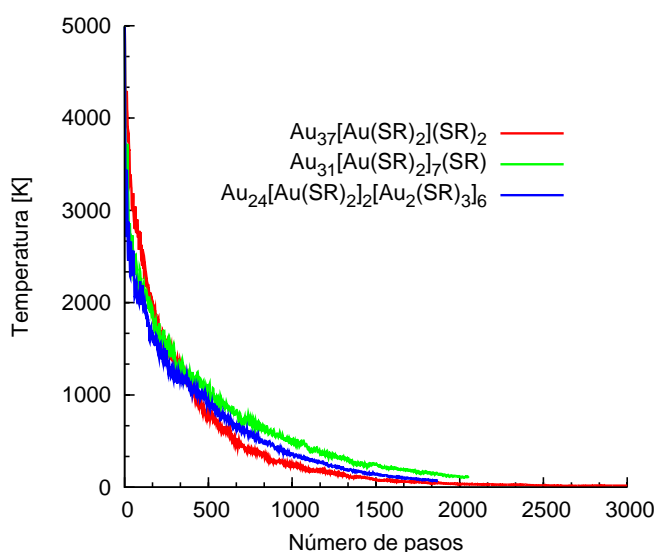


Figura 4.1: Evolución de la temperatura frente al número de pasos para tres configuraciones con distintos grados de recubrimiento. Los colores atienden a los tres tipos de estructuras iniciales del core utilizadas: rojo(esférico), verde (tubular) y azul (icosahédrico).

inicial alta y enfriando el sistema lentamente. Para finalizar, se las volvía a someter a otra minimización por CG. La temperatura inicial para los SA se ha tomado como 5000 K para permitir que en el proceso de “enfriamiento” los tioles se moviesen por la superficie de la NP brindándoles la posibilidad de desplazarse hasta otras posiciones y conseguir configuraciones más estables. Se puede elegir una temperatura aún mayor, por ejemplo 7000 K, pero en este caso se producía con frecuencia una deshidrogenación de los tioles.

Cuando el proceso de SA empieza, la energía del sistema es elevada y por tanto los tioles y los átomos del core son libres de moverse alrededor de la superficie de la NP, los primeros, y variar las posiciones internas los segundos. A medida que la temperatura disminuye, los átomos se irán “fijando” en posiciones que en principio proporcionarán configuraciones atómicas más favorables energéticamente. Cuando entre un paso y el siguiente las posiciones de los átomos no varíen apreciablemente, se puede considerar que la NP ya se ha “enfriado” lo suficiente y se detiene el proceso. En la figura 4.1 se muestra cómo disminuye la temperatura de tres NPs en función del número de pasos. El esquema de colores es idéntico al seguido en todo el capítulo: las líneas roja, verde y azul, corresponden a bajo (esférica), intermedio (tubular) y alto recubrimiento (bi-icosahédricas), respectivamente. Se puede ver que el comportamiento en las tres es similar con la salvedad de que cada una termina en un paso distinto. Esto es debido a que para los valores de temperatura en ese paso no se obtenían diferencias

apreciables en las posiciones atómicas, que eran aproximadamente de 1×10^{-3} , considerando en ese momento terminado el proceso de enfriamiento. Durante el proceso de minimización de las NPs, es destacable que para bajos recubrimientos, y a pesar de haber alcanzado valores bajos de la temperatura, los átomos continuaban moviéndose hasta alcanzar la relajación completa de los sistemas. Por el contrario, para altos recubrimientos, los átomos se desplazaban menos para un mismo valor de paso. Esto es atribuible a que para N_{th} bajo, la libertad de movimiento es mayor que cuando el número de átomos es alto, estando para N_{th} altos más compactamente estructurada, limitando por tanto los movimientos de los Ths. Se puede pensar en elevar la temperatura inicial para permitir este movimiento de los Aus y Th, pero el resultado era una deshidrogenación o incluso la separación de los Ths de la superficie de la NP. Otro resultado destacable es la “extracción” de átomos de Au del core de la NP hacia la superficie. La causa principal se puede atribuir al número de Ths adheridos en la superficie y la formación de *staples*, como se verá más adelante.

4.2.1. Promedios estadísticos

Una propiedad importante a la hora de caracterizar cada una de las NPs estudiadas es la energía de adsorción. Se puede calcular mediante la fórmula

$$E_{N_{th}}^{ads} = N_{th}E_{th}^g + E^{Au} - E_{N_{th}} \quad (4.1)$$

donde E_{th}^g es la energía total del tiol en estado gaseoso, E^{Au} es la energía del cluster aislado de oro y $E_{N_{th}}$ la energía de la NP cubierta con N_{th} tioles. El cálculo de E^{Au} se ha llevado a cabo para cluster esférico, el cual es considerado el más estable para NP limpias de Au_{38} [116]. Sin embargo, no tenemos que olvidar que debido a la enorme reestructuración de las NP tras las relajaciones, el sistema no permanecerá con esa ordenación inicial. Por tanto, $E_{N_{th}}^{ads}$ será la suma competitiva de dos contribuciones importantes: por un lado la energía de interacción entre los grupos SRs y los átomos de Au y por otro la energía de relajación del cluster de Au limpio.

La fórmula 4.1 no incluye correcciones a la base finita empleada (BSSD). Dichos errores son a menudo considerables, pero no suelen alterar la jerarquía energética, sino los valores de adsorción absolutos.

Para algunos valores del recubrimiento se han corrido hasta siete simulaciones partiendo de configuraciones diferentes atendiendo al modo en que se adsorben los tioles (*bridge*, *motifs* o *mixtos*), así como la forma inicial del core de la NP (esférica, icosaédrica o tubular) como es el caso de $N_{th}=18$. Para otros, únicamente se realizaron dos: $N_{th}=1, 22, 25-32$. Debido a que el número total de configuraciones estudiadas asciende a 127 hemos decidido presentar los resultados para cualquiera de las propiedades calculadas mediante valores promediados sobre todas las configuraciones consideradas de cada recubrimiento N_{th} .

Por ejemplo, la energía de adsorción para un recubrimiento de N_{th} viene representada por

$$\overline{E^{ads}} = \frac{\sum_{N_{th}^i} E_{N_{th}^i}^{ads} e^{(E_{N_{th}} - E_{N_{th}^i})/kT}}{\sum_{N_{th}^i} e^{(E_{N_{th}} - E_{N_{th}^i})/kT}} \quad (4.2)$$

con N_{th}^i el número de configuraciones calculadas para un mismo recubrimiento de N_{th} tioles, $E_{N_{th}^i}^{ads}$ su correspondiente energía de adsorción y $E_{N_{th}}$ el valor de la energía más favorable para ese recubrimiento. El objetivo de usar esta fórmula para calcular promedios, es el de asignar mayor peso al mejor valor de la energía de adsorción de entre todo el conjunto de ellas para cada N_{th} . El factor $e^{(E_{N_{th}} - E_{N_{th}^i})/kT}$ es el responsable de esta asignación a cada valor de N_{th}^i .

4.3. Estructura de las NPs

4.3.1. Modelos estructurales

Cualitativamente, se pueden distinguir dos “regiones” en cada una de las NPs estudiadas en esta tesis. La primera, el *core*, esta formada por el conjunto de átomos de Au más internos, Au_{core} . Se les distingue de los demás Aus teniendo en cuenta que su número de coordinación (nc) es mayor que la de los otros Aus y además no están enlazados a azufre alguno. La segunda, la *superficie*, está compuesta por todos los demás átomos de Au enlazados o no a Ss y con un nc menor, Au_{sup} . También incluida en esta región se tienen los tioles.

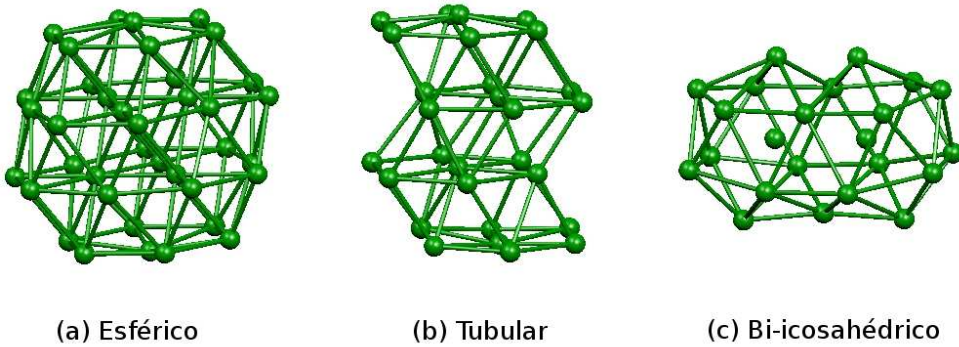


Figura 4.2: Representación de los tres tipos de estructuras internas iniciales usadas en esta tesis para las NPs. De izquierda a derecha: (a) núcleo esférico Au_{38} , (b) tubular Au_{28} y (c) icosahédrico Au_{23} .

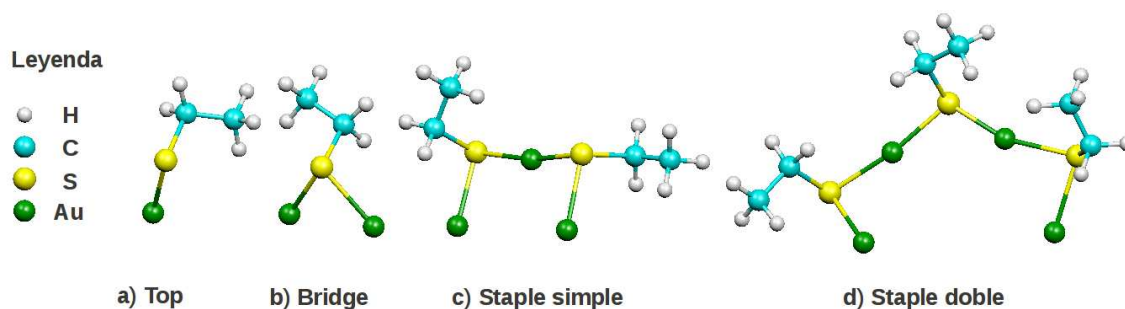


Figura 4.3: Diferentes maneras de adsorción de los tioles $\text{SR}=\text{SC}_2\text{H}_5$ en la superficie de la NP de Au. En a) vemos una típica adsorción en top, en b) el átomo de azufre se ha adsorbido en bridge, en c) se ha producido la extracción de un átomo de Au de la superficie que ahora pasa a ser compartido por los dos átomos de S que forman el *staple* $\text{Au}(\text{SR})_2$. Por último en d) se ve la formación de una cadena compuesta por tres tioles (*staple doble*) $\text{Au}_2(\text{SR})_3$.

Inicialmente, consideramos dos estructuras de referencia diferentes para describir el core. La primera de ellas corresponde a un octaedro truncado *fcc* como se muestra en la figura 4.2(a). Esta estructura, limpia de Ths, está formada por cuatro planos paralelos. Contando de arriba hacia abajo, vemos que el primer y el último plano poseen 7 átomos cada uno, seis de los cuales se encuentran en los vértices de un hexágono y un último en su centro. Los planos centrales con 12 átomos cada uno mantiene 9 en la superficie y 3 en su interior. Esto deja una NP limpia con una razón *superficie/volumen* = 32/6. En lo sucesivo, nos referiremos a este tipo de configuración por **esférica**. La segunda estructura corresponde a la propuesta por Pei *et al* y está formada por una parte interna semejante a dos icosahedros unidos por una de sus caras triangulares con un total de 23 átomos de Au. La superficie de esta estructura limpia estará compuesta de 21 átomos ocupando los vértices de los icosahedros dejando sólo 2 átomos en la parte interna, ver figura 4.2(c). De ahora en adelante llamaremos a este tipo de estructura **bi-icosahédrica**. En el transcurso de los SA para los recubrimientos y estructuras mencionadas hemos encontrado un tipo de reconstrucción del core particularmente estable para recubrimientos intermedios. Esta nueva estructura que llamaremos **tubular**, consiste como podemos apreciar en la figura 4.2(b) de cuatro planos con simetría hexagonal, cada uno de los cuales consiste de un átomo de Au rodeado de seis Au vecinos. La estructura plana se apila siguiendo una secuencia *hcp*.

En cuanto al recubrimiento de las NPs, si nos guiamos por la representación esquemática de los tioles de la figura 4.3 de izquierda a derecha vemos que los tioles serán capaces de: adsorberse en la superficie individualmente, ya sea en posiciones *top* a) o *bridge* b); si en el proceso de adsorción se extrae un átomo de Au de la super-

ficie y se forman **staples** nos encontraremos en c) y; en algunas ocasiones, también se pueden formar cadenas de tioles más largas, dobles, como en la figura d), o incluso triples.

Partiendo de los tres tipos de estructuras de referencia, hemos generado numerosas configuraciones para los distintos recubrimientos de acuerdo con los siguientes criterios:

- **Esférico:** En los trabajos teóricos publicados por Häkkinen *et al.* [94], la preferencia seguida por los tioles al adsorberse en la superficie de Au era en posición *bridge*. Debido a esto, para cada recubrimiento situamos inicialmente los tioles adsorbidos en posiciones *bridge* en la superficie limpia de las NPs. Para este tipo de adsorción estudiamos dos series de NPs: en la primera dispusimos las moléculas aleatoriamente en la superficie, sin tener en cuenta la proximidad entre Ths; en la segunda supusimos que situando a los Ths estratégicamente en posiciones *bridge* adyacentes fomentariamos que el átomo de Au de la superficie situado entre ambos Ths formase con ellos *staples*.
- **Bi-icosahédrico:** En este caso, considerando la estructura propuesta por Yong Pei *et al.* [105], cubrimos los dos icosahedros “pegados” por una de sus caras con 9 motivos *staple*, seis de los cuales eran dobles y tres simples. Para simular las siguientes configuraciones simplemente eliminábamos tioles de uno en uno y manteníamos el oro de los motivos en su posición tal que siempre el número de oros fuese 38. En las simulaciones, estos átomos *aislados* eran inmediatamente “adsorbidos” en la superficie de Au.
- **Tubular:** Para estas estructuras se partió de un recubrimiento con $N_{th}=19$, que era particularmente estable frente a las demás estudiadas, e igualmente que con la anterior configuración se fueron removiendo Ths manteniendo el átomo de Au del staple para estudiar la estabilidad de estas nuevas estructuras.

4.3.2. Energías totales y propiedades estructurales

La figura 4.4 resume la estabilidad de las diferentes NPs simuladas en esta tesis. En la parte superior e inferior se grafica la energía de adsorción calculada mediante la ecuación 4.1, con la salvedad de que en 4.1(a) cada uno de los valores no están normalizados al número de tioles N_{th} y en 4.1(b) sí. Tanto en (a) como en (b), las líneas discontinuas unen las estructuras más estables para cada recubrimiento, mientras que las líneas continuas proporcionan la media dada por la ecuación 4.2. Los símbolos rojos, verdes y azules corresponden a las estructuras iniciales internas esféricas, tubulares y bi-icosahédricas, respectivamente.

También es apreciable en los gráficos superior e inferior de 4.4 las cuatro zonas separadas mediante líneas grises verticales. La primera engloba las NPs con $N_{th} \leq 11$,

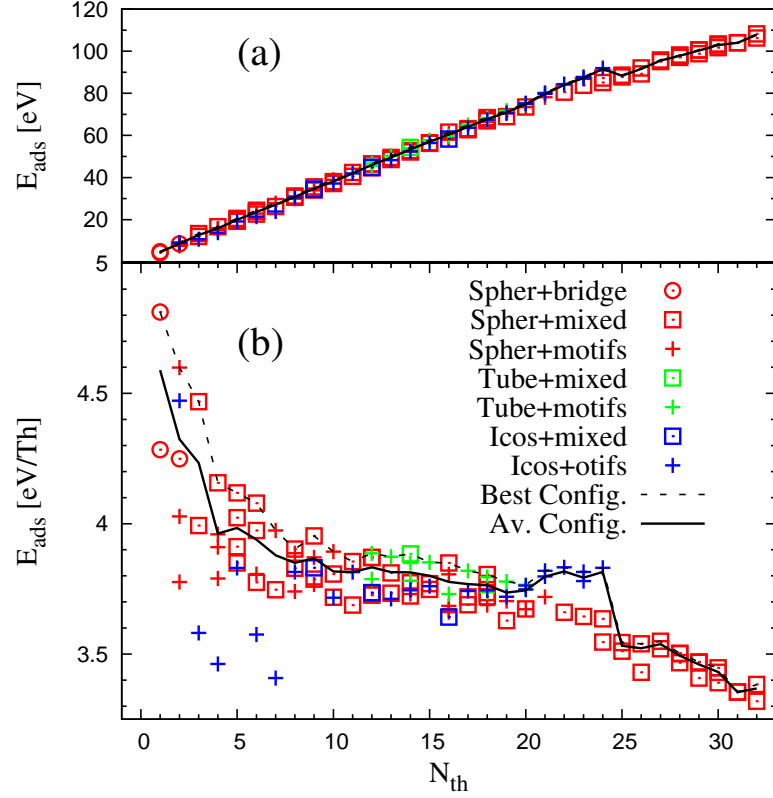


Figura 4.4: (a) Energía de adsorción en función del número de tioles N_{th} . (b) En esta curva se presenta la energía de adsorción por thiol E_{ads}/N_{th} . La simbología empleada en ambas gráficas tiene el mismo significado. Los símbolos rojos, verdes y azules corresponden a estructuras relajadas cuyos *cores* iniciales eran esféricos, tubulares e icosaédricos, respectivamente. Las cruces (círculos) indican que las NPs están únicamente cubiertas por staples (tioles adsorbidos en posición bridge), mientras que los cuadrados indicarán mezcla de motivos. La línea continua proporciona la media ponderada para cada recubrimiento (ecuación 4.2), mientras que la línea discontinua une las estructuras más favorables. Para separar las cuatro regiones que se discuten en el texto se han dibujado en el gráfico líneas verticales de separación.

la segunda desde 12 hasta 19, la tercera N_{th} varía desde 20 hasta 24 y en la última $24 < N_{th} \leq 32$.

En la parte superior de la figura 4.4, la estabilidad de las NPs presenta un comportamiento lineal en las zonas 1 y 2. Para recubrimientos mayores, la estabilidad de los modelos icosaédricos es patente y la pendiente aumenta, zona 3. Por encima de $N_{th}=24$, zona 4, se vuelve al modelo esférico y la pendiente vuelve a ser igual que para recubrimientos bajos. El aumento de la pendiente en la tercera zona muestra

una mayor estabilidad del conjunto de NPs precisamente para el modelo de Pei *et al*. Sin embargo, esta estructura corresponderá a una fase metaestable ya que para un recubrimiento con 32 tioles encontramos que las NPs son más estables y, presumiblemente, para mayores recubrimientos se podrían conseguir mayores estabilidades. Este resultado demuestra que: (i) las NPs tienen una gran capacidad para adsorber tioles y, (ii) que el modelo de bi-icosahedros es de difícil acceso experimentalmente, ya que si añadimos dos o más tioles a la NP esférica ésta se hará más estable sin superar las altas barreras de energía asociadas con la reconstrucción bi-icosahédrica del *core*. La representación de la energía de adsorción por tiol en la figura 4.4(b) revela el mecanismo de estabilización con la adsorción de Ths. Al hilo de esto, se puede decir que a pesar de que existen desviaciones entre las estructuras más estables y el valor medio, línea discontinua vs. línea continua, ambas curvas muestran el mismo comportamiento cualitativo, con un decrecimiento de E^{ads}/N_{th} con el número de tioles. De acuerdo con De-en Jian *et al* se ve un decrecimiento abrupto en la zona 1 mientras que después se alcanza un valor más o menos constante de aproximadamente 3.8 eV hasta la zona 3. Para recubrimientos mayores, zona 4, vemos que se produce un nuevo abrupto decrecimiento.

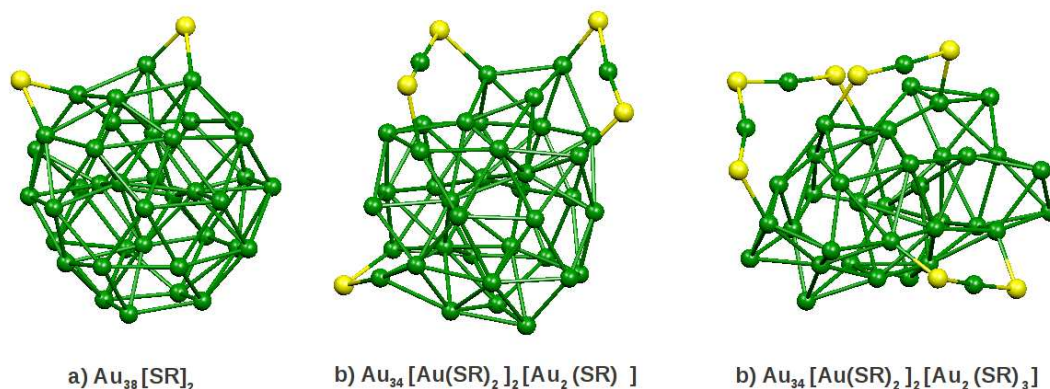


Figura 4.5: Representación de tres NPs relajadas considerando como geometría para el *core* estructuras esféricas con $N_{th}=2, 5$ y 7 . Con el motivo de hacer una presentación más clara de la estructura de la NP se han eliminado los grupos C_2H_5 dejando únicamente los Ss. (a) Los dos azufres de los tioles se encuentran adsorbidos en posiciones bridge, $Au_{38}[SR]_2$; (b) Dos *staples* más un tiol adsorbido en posición bridge, $Au_{36}[Au(SR)_2]_2(SR)$; (c) Todos los grupos funcionales presentes están adsorbidos formando un *staple* doble y dos simples, $Au_{34}[Au(SR)_2]_2[Au_2(SR)_3]$. Si observamos de izquierda a derecha, la reestructuración de las NPs a medida que añadimos Ths aumenta.

Para bajos recubrimientos, zona 1, las mejores configuraciones surgen a partir de estructuras iniciales esféricas (símbolos rojos en la figura 4.4). En esta region, la adsorción en posición *bridge* predomina cuando sólo un tiol es añadido a la NP, mientras que para los demás casos encontramos mezclado el tipo de adsorción para los tioles, a saber, en *bridge* y en forma de *staple*. Hay que hacer notar que las estructuras con únicamente *staples* no son necesariamente las más estables, sólo para recubrimientos de $N_{th}=2$, 7 y 10 se corresponden con las mejores como se aprecia a partir de las cruces rojas en la figura 4.4. En la figura 4.5(a-c) se presentan tres tipos diferentes de geometrías relajadas para configuraciones esféricas. Se han eliminado los grupos C_2H_5 de los tioles manteniendo los átomos de azufre con el motivo de ofrecer una mayor claridad en la comprensión estructural. En (a), los dos Ths se adhieren a la superficie del oro en posiciones *bridge* y como se ve los átomos del *core* permanecen más o menos en sus posiciones originales. Esta configuración particular de las 5 de que disponemos para un recubrimiento con $N_{th}=2$, no corresponde con la estructura más estable, ya que para dos tioles vendrá dada por la formación de un *staple* (cruz roja en la parte 1b de la figura 4.4). Además, se puede observar que para las cuatro configuraciones en las que no se produce la adsorción en *bridge*, cruces rojas y azules en 4.4, las diferencias en energía para un mismo modo de adsorción serán causadas por la alta reestructuración que sufre el *core* de Au. Un caso particular para $N_{th}=5$ se puede ver en la parte (b) de 4.5. Ésta corresponde a la más estable para este grado de recubrimiento en la que ambos mecanismos de adsorción están presentes. Dos *staples* y un Th en *bridge* junto con una *recolocación* de los átomos de Au superficiales le hacen la configuración más estable respecto a las demás. En la última de las NPs mostradas en la figura 4.5 sólo dos Ths más se han añadido respecto a la NP anterior, es decir, $N_{th}=7$. En este caso se aprecia la pérdida total de simetría del *core*, además se han formado tres *staples* de diferente longitud.

Para recubrimientos intermedios, zona 2, las NPs más estables corresponden a las que poseen una reestructuración tubular del *core* “protegido” por *staples*. La figura 4.6 muestra la estructura más estable que hemos obtenido para $N_{th}=19$. En la parte izquierda y derecha de la figura se muestra la vista lateral y desde arriba, respectivamente. Como se puede ver, la parte interna de la NP está compuesta por 4 planos atómicos ocupando cada uno de los átomos los vértices de un hexágono más un átomo en el centro. Además, en los vértices de una de las aristas se les une un átomo en *bridge*. El apilamiento entre planos es *hcp*. También es notorio que no en todos los planos los vértices de los hexágonos están ocupados por átomos, es decir, se producen “vacantes”. La justificación se debe a la formación de motivos de tipo *staple* en el proceso de adsorción ya que serán necesarios algunos átomos superficiales de Au para formarles. 6 *staples* simples y dos dobles ancladas en la superficie del *tubo* más un tiol en posición *bridge* en uno de los extremos protegen la NP. Están dispuestas alternativamente, es decir, los Ss están unidos a los Au de la superficie lateral en los planos

1-3 y 2-4 donde hemos convenido en enumerar los planos de arriba (plano 1) hacia abajo (plano 4). En la figura 4.7 queda clara la estructura de los cuatro planos con las respectivas distancias de enlace y las vacantes representadas con líneas discontinuas (izquierda). En los vértices donde se unen los Ss con el tubo he utilizado la nomenclatura S# para staples simples y SD# para las dobles. El número va desde 1 a 6 en las simples y 1 a 2 para las dobles. También en la parte derecha se muestra el valor medio de la distancia interplanar. Las líneas rojas representan esquemáticamente los motivos y los puntos de *anclaje* en la superficie de la NP. En los 4 planos quedan sin enlazar 2, 4, 2 y 0 átomos de Au, respectivamente, representados en amarillo en las figuras. Esto deja 8 átomos de Au superficiales no enlazados permitiendo la adsorción de más tioles. A pesar de ello, para recubrimientos mayores, zona 3, las mejores estructuras son las bi-icosahédricas.

En la zona 3, la estructura bi-icosahédrica Au_{23} con todos los átomos superficiales enlazados a Ss es sin duda la más estable. En la figura 4.4 se puede ver el aumento de la energía de adsorción para estas estructuras (cruces azules) en contraposición con la tendencia a la disminución de E_{ads} que siguen los demás casos con altos valores del recubrimiento (cuadrados rojos). En la figura 4.8 se puede ver una representación

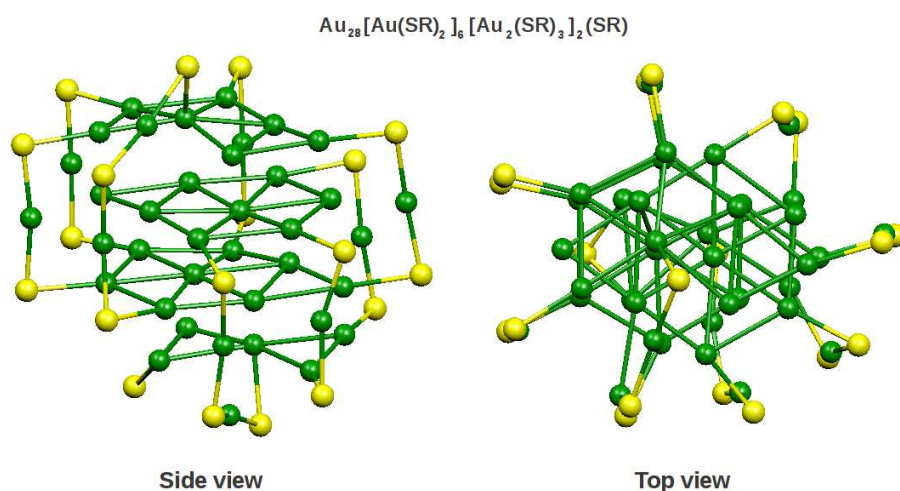


Figura 4.6: Representación detallada de la estructura interna de la molécula de $\text{Au}_{28}[\text{Au}(\text{SR})_2]_6[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_2(\text{SR})$ más estable de todas las analizadas para ese recubrimiento. En la parte izquierda se puede apreciar la vista lateral de la NP completándose ésta con la vista superior de la derecha. Al igual que en la figura 4.5 no se han representado los grupos C_6H_5 para mayor claridad. A pesar de que tanto los átomos internos como los pertenecientes a los motivos corresponden a oros se ha elegido colores diferentes para cada uno de los dos tipos, a saber, verdes para el *core* y ocre para los Au de los staples.

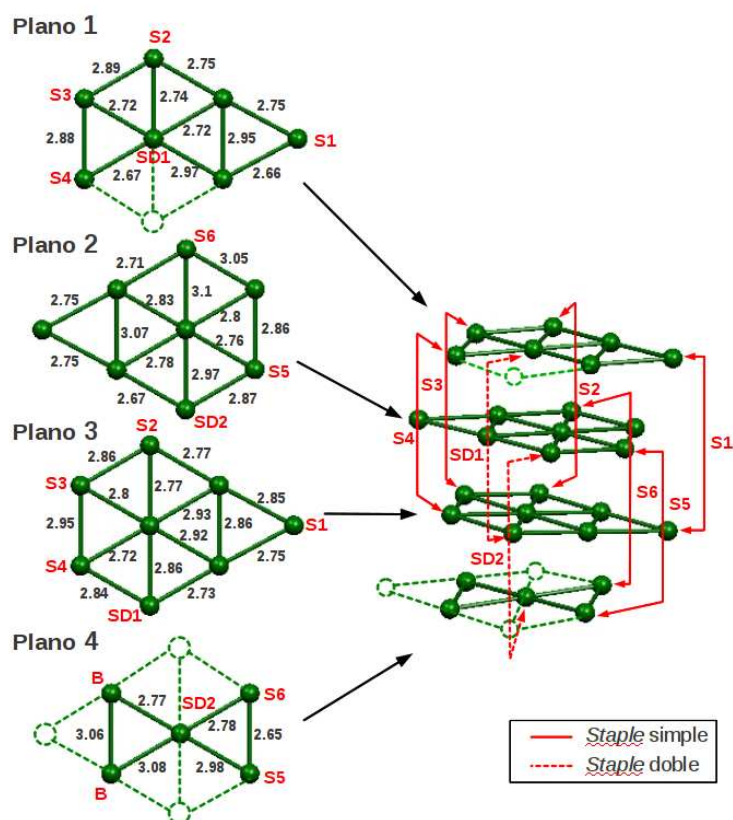


Figura 4.7: Representación detallada de la estructura interna de la molécula de $\text{Au}_{28}[\text{Au}(\text{SR})_2][\text{Au}_2(\text{SR})_3]_2(\text{SR})$ más estable de todas las analizadas para ese recubrimiento. **Izquierda:** Distancias de enlace entre los átomos que forman los cuatro planos atómicos internos y distancia media entre planos. Para los átomos de Au (bolas verdes) que se enlazan con los Ss de los motivos, se ha convenido en usar la nomenclatura de S# para staples simples y SD# para las dobles con # el número de staples simples y dobles presentes en la NP. Por otro lado, las líneas discontinuas corresponden a vacantes atómicas. **Derecha:** Apilamiento hcp de los diferentes planos atómicos mostrados en la parte izquierda. Las líneas rojas continuas y discontinuas representan esquemáticamente los staples simples y dobles, respectivamente. En la parte superior se puede ver la distancia media entre los cuatro planos.

esquemática de cómo los dos icosahedros separados (parte izquierda) se unen para formar la estructura final del core tras la *fusión* por una de sus caras triangulares (parte derecha). En realidad no se tienen $13 \times 2 = 26$ átomos de Au en el core, sino que los átomos representados en color rojo son compartidos por ambos icosahedros, es decir, el core de la NP está formado por $13 \times 2 - 3 = 23$ átomos de Au. En la figura 4.8 se puede ver la NP $[\text{Au}]_{5+18}[\text{Au}(\text{SR})_2]_3[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$ sin los Ths. Todos los átomos de Au de la

superficie están “protegidos” por átomos de S. Esto no es del todo cierto, ya que debido a que el *core* del bi-icosahedro es el resultado de “pegar” dos icosahedros por una de sus caras triangulares, estos tres átomos compartidos por ambos icosahedros no forman enlace con ningún Th. Una posibilidad sería añadir más Ths en estas posiciones, pero debido a la alta coordinación de estos átomos “superficiales” (8 vecinos) es improbable que el resultado de añadir algún Th más resultase beneficioso energéticamente frente a otras estructuras como las esféricas (región 4).

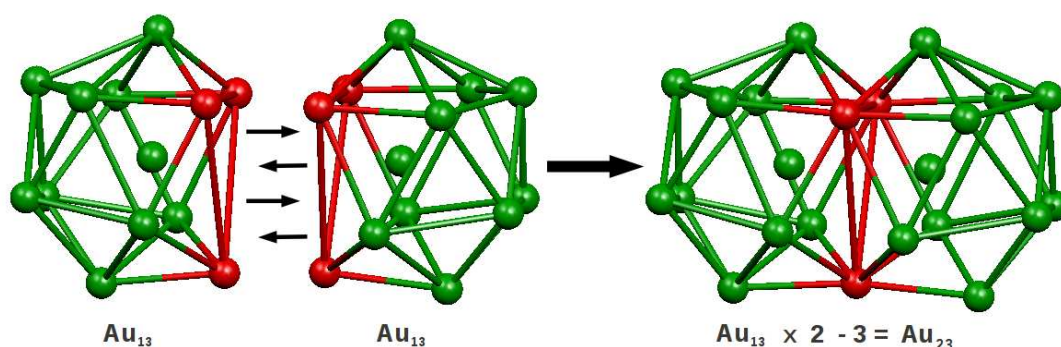


Figura 4.8: Proceso de *fusión* entre dos icosahedros mediante una de sus caras triangulares. Los átomos responsables de la unión están representados en color rojo, mientras que los demás átomos de Au lo están en verde. En la parte izquierda se presentan los dos icosahedros separados y en la derecha el resultado de la *fusión*. El número total de átomos presentes en el *core* de la NP es de $13 \times 2 - 3 = 23$ átomos de Au.

Para la última región del gráfico 4.4, zona 4, sólo hemos considerado estructuras esféricas para las configuraciones nucleares iniciales. Las energías de adsorción resultantes muestran un descenso abrupto respecto a las estructura bi-icosahédricas y básicamente continúa con la tendencia para recubrimientos más bajos. Como podemos ver en la figura 4.9(f) la reconstrucción que sufre el *core* para estos recubrimientos es enorme perdiéndose como en los casos anteriores cualquier rasgo de simetría interna. El tipo de motivos que cubren la NP serán de tres tipos: *staples* simples, *staples* dobles e incluso aparecen cadenas más largas de tioles, $Au_3(SR)_4$. Además, alguno de los tioles se puede ver que permanece en posición bridge.

En la figura 4.10 se representa la distancia media a primeros vecinos para los átomos de Au. Cada gráfica se corresponde con cada uno de los tres tipos de reconstrucción estudiadas. En la izquierda se tienen las esféricas, en el centro las tubulares y a la derecha las bi-icosahédricas. En los tres casos se ordenan de abajo hacia arriba en orden creciente con N_{th} . En los tres casos se puede observar que para bajos recubrimientos, las distancias a primeros vecinos se encuentran entorno a 2.75 Å, pero a medida que se aumenta N_{th} , éstas aumentan hasta 2.86 Å en el caso esférico, e

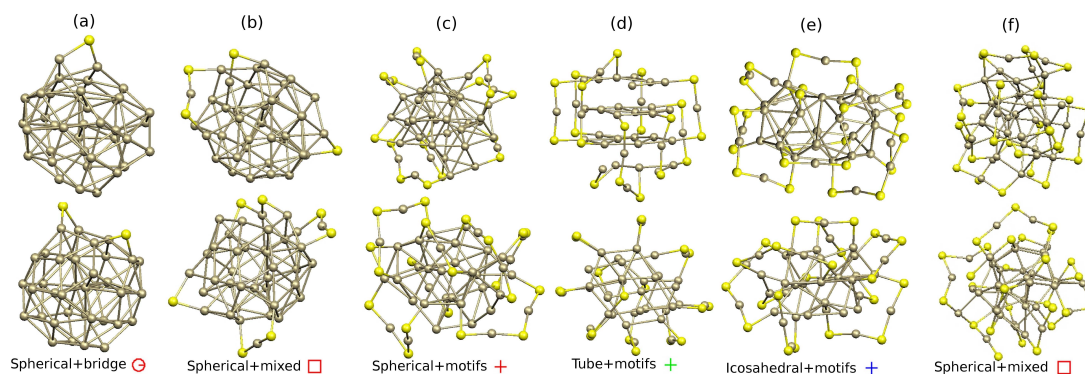


Figura 4.9: Representación esquemática de algunas de las configuraciones obtenidas en esta tesis: Las columnas (a-c) muestran tres estructuras esféricas relajadas en las cuales se puede apreciar los diferentes tipos de motivos adsorbidos en la superficie de la NP: bridge, staples simples y staples dobles; (d) Vista lateral y desde arriba de la estructura $N_{th}=19$; (e) En esta columna aparece la estructura icosaédrica con $N_{th}=24$ siendo la más estable para este número de tioles; en (f) tenemos una NP compuesta por $N_{th}=32$ y se puede ver que el *core* a pesar de su gran reestructuración prevalece la *forma* esféricos.

incluso hasta valores algo mayores para $N_{th}=24$ en el caso icosaédrico y $N_{th}=19$ para las NPs tubulares. Este comportamiento se puede entender teniendo en cuenta que a medida que se añaden Ths a la superficie limpia de cada tipo de NP, los Ss enlazados con los átomos superficiales de Au debilitan los enlaces Au–Au, provocando un incremento en las distancias Au–Au del *core* de aproximadamente 5%. Este aumento en las distancias entre átomos de Au de las NPs cubiertos con distintos tipos de moléculas, está de acuerdo con los valores experimentales obtenidos en NPs de Au cubiertas con Ths obtenido por Crespo *et al* [83], y también cuando en lugar de Ths se tiene otro tipo de ligandos como las moléculas de ácido p-mercaptobenzoico (p-MBA) [90].

A lo largo de este apartado hemos visto que las NPs de Au cubiertas con tioles se pueden separar en tres tipos de reconstrucción del *core*: **esféricas**, **tubulares** y **bi-icosahédricas**. Energéticamente cada una de estas estructuras predominará en un rango de recubrimiento. Las esféricas serán las estructuras más estables para recubrimientos de $N_{th} < 11$ y $N_{th} > 24$, las tubulares para recubrimientos intermedios, $12 \leq N_{th} \leq 19$, y las bi-icosahédricas para $20 \leq N_{th} \leq 24$. Atendiendo al modo de adsorción de los tioles en la superficie, se puede concluir que predominantemente los Ths se unen a átomos de Au extraídos del *core* para formar *staples* simples o dobles, y que este tipo de adsorción es más favorable que la predicha en *bridge* para este tipo de moléculas.

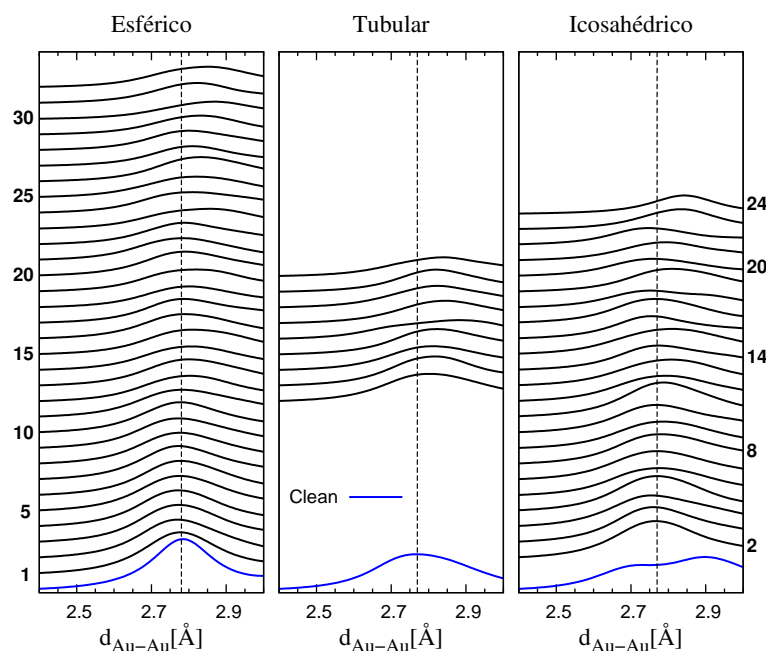


Figura 4.10: Representación de las distancias medias entre los átomos de Au del *core* entre primeros vecinos para los tres tipos de reconstrucciones estudiadas: esférica (izquierda), tubular (centro) y bi-icosahédricas (derecha).

4.4. Estructura electrónica

4.4.1. Análisis de carga

Una buena herramienta para un análisis cualitativo de transferencia de carga entre diferentes especies atómicas nos lo proporciona el análisis de poblaciones de Mulliken (apartado ??). Mediante su uso podremos observar cualitativamente la transferencia de carga que se produce internamente entre los distintos grupos de átomos de las NPs en función del recubrimiento con los Ths. Es pues lógico para facilitar este análisis agrupar los átomos pertenecientes a regiones más o menos bien diferenciadas en las NPs en: **core**, **surface** y **motifs**. El primer grupo representará a los átomos que no se encuentran directamente enlazados a Ss y que además poseen una coordinación alta con otros Au, y en general se corresponden con los átomos más internos de las NPs. El segundo grupo estará formado por los restantes átomos de Au. A este grupo pertenecen los enlazados a Ss formando parte de los *staples* o enlazados a Ss y al *core* de la NP. Por último, para el tercer grupo, consideraremos la carga total de los Ths sin hacer distinción en la forma de adsorción en la superficie. Hemos decidido agrupar de este modo los átomos ya que hemos visto que para cualquier otra agrupación, el comportamiento cualitativo sigue la misma tendencia en función del recubrimiento. Por ejemplo, otra

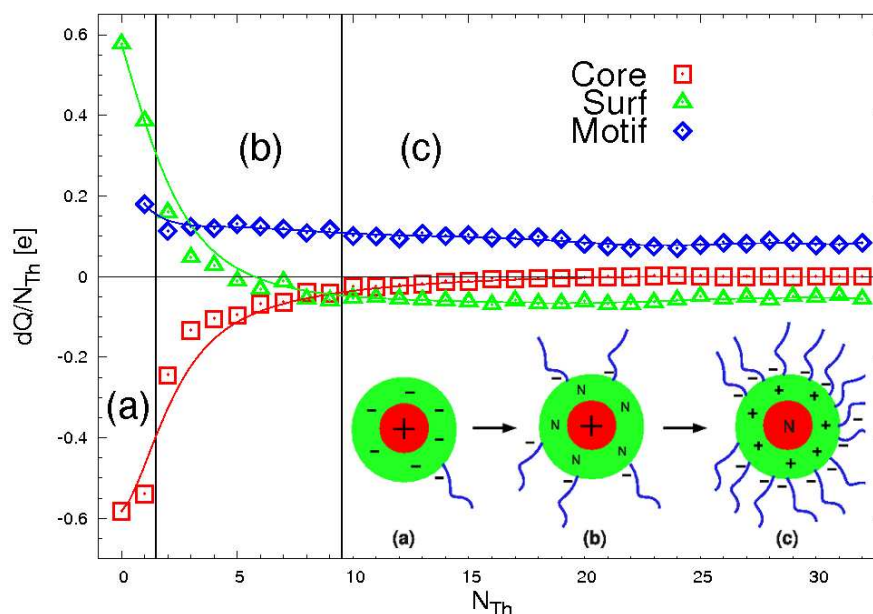


Figura 4.11: Evolución de la distribución de carga en función del recubrimiento con los Ths para tres distintos grupos atómicos: los cuadrados rojos representan los átomos del core, los triángulos verdes los átomos de la superficie y los rombos azules los tioles. En función de si el recubrimiento es bajo, intermedio o alto, se hace una separación en tres regiones a-c, respectivamente. Además, se añade un dibujo esquemático que representa su comportamiento global de las NPs para las diferentes zonas.

posible distinción podría ser el estudio por separado de los átomos de Au de los *staples* respecto de los Au superficiales, pero un análisis minucioso de las cargas de ambos tipos de átomos en función del recubrimiento producía el mismo comportamiento. La figura 4.11 representa el valor medio ponderado de las cargas Mulliken proyectadas sobre cada uno de los grupos atómicos mencionados en función del recubrimiento. Los distintos símbolos que aparecen en ésta se corresponden con los átomos del core para los rombos azules, triángulos verdes para los átomos superficiales y cuadrados rojos para los Ths. Los mismos colores se han usado para esquematizar las tres regiones de las NPs en las representaciones (a)-(c) en la parte inferior derecha de la misma figura. El eje vertical de coordenadas muestra valores de las cargas cedidas (valores negativos) o captadas (valores positivos) entre grupos atómicos. Por ejemplo, si nos fijamos cuando $N_{Th}=0$ (NP limpia), los 6 átomos del núcleo ceden una carga de aproximadamente $-0.6e$ a los átomos de la superficie habiendo ganado entonces $0.6e$. De manera general se puede observar que a medida que se van añadiendo Ths a la superficie de la NP, la transferencia de carga a los Ths, que siempre captan aproximadamente $0.2e/N_{th}$, se invierte de los átomos del core (cuadrados rojos) a los de la superficie (triángulos

verdes). Esta tendencia muestra que la química del proceso de adsorción se centra principalmente entre los átomos superficiales de Au y los átomos de S de los Ths permaneciendo el *core* neutro a partir de $N_{th} \geq 17$. He creído conveniente analizar con algo más de detalle cada una de las regiones (a)-(c) de la figura, separandolas por líneas verticales para bajo, intermedio y alto recubrimiento, respectivamente. En (a), con un sólo tiol añadido a la superficie de la NP limpia se observa una transferencia electrónica de los 6 átomos internos a la superficie y el Tiol de 0.55e. En la región intermedia, $3 \leq N_{Th} \leq 9$, la tendencia de los átomos del core a ceder su carga va disminuyendo según se añaden tioles. Este comportamiento viene correlacionado con la disminución de carga aceptada por parte de los átomos superficiales. A pesar de todo, si observamos la tendencia de los rombos azules (tioles) en esta región e independientemente de quién les ceda la carga se produce igual transferencia de aproximadamente $0.2e/N_{th}$. Por último, para $10 \leq N_{Th} \leq 32$, pasan a ser los átomos superficiales los que cederán la carga a los Ths quedando el núcleo neutro. Es de resaltar que para estos altos recubrimientos no se aprecia todavía ningún astisbo de saturación en las cargas; esto es, los átomos de la superficie pueden ceder aún más carga. Todo este proceso de pérdida-transferencia de carga se puede seguir en el dibujo esquemático en el interior de la figura 4.11. De izquierda a derecha se representa la adsorción de Ths y la consecuente pérdida o ganancia por parte de los distintos grupos atómicos de la correspondiente carga asociada. Se puede observar cierta correspondencia entre la evolución de las cargas Mulliken de los átomos superficiales y la estabilización en la energía de adsorción para recubrimientos con $N_{th} \geq 9$ en la figura 4.4(b). Para recubrimientos $N_{th} \leq 9$ se observa un decrecimiento abrupto en la E_{ads} , pero a partir de aquí se produce una estabilización a 3.8eV que se puede explicar mediante la neutralización del exceso de carga en la superficie de la NP. Otro punto importante a destacar es que si se realiza un análisis de cargas similar al mostrado aquí pero separando por grupos las diferentes estructuras iniciales del *core*, se obtiene el mismo comportamiento cualitativo según aumenta el recubrimiento, por lo que el comportamiento electrostático de las NPs descrito en la figura 4.11 es de carácter general.

La primera fila de la figura 4.4.1 representa la densidad de carga total para tres NPs diferentes con $N_{th} = 2, 6$ y 24 . La formación de enlaces covalentes dentro de los ditioles así como entre tiol y metal es bastante patente al notar la acumulación de carga existente entre los átomos enlazados. Sin embargo, la carga cedida, captada o compartida por los átomos se representa mejor mediante la diferencia entre la densidad de carga total de la NP respecto la que poseen los átomos aislados. Denominaremos por $\delta\rho(r)$ a esta cantidad y es lo que se puede ver en la segunda fila de esta figura. Hemos usado superficies azules para valores negativos de $\delta\rho$ (carga cedida) y blancas para valores positivos (carga captada). Como cabría esperar de la discusión de arriba, son los átomos de Au los que ceden carga (superficie azul) a los tioles (superficie blanca). Nótese también que para recubrimientos altos, las isosuperficies de carga cedida son

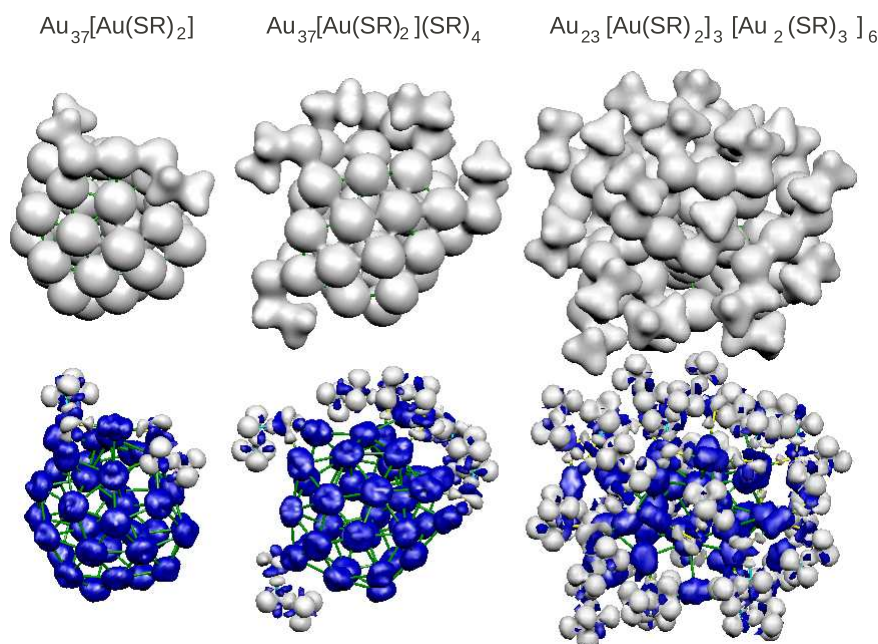


Figura 4.12: En esta figura se representan las superficies de densidad de carga ρ (fila superior) y diferencias entre la densidad de carga de los átomos aislados y la de las NPs $\delta\rho$ (fila inferior). En cuanto a la distinción de colores para $\delta\rho$, las superficies azules corresponden a carga cedida y las rojas la captada. En ambos casos se muestran las estructuras $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2]$, $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2](\text{SR})_4$ y $[\text{Au}]_{23}[\text{Au}(\text{SR})_2]_3[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$, de izquierda a derecha, respectivamente.

más grandes en los Au de la superficie que en los del interior, de acuerdo con la figura 4.4.1.

4.4.2. Análisis de la densidad de estados

La figura 4.13 representa la PDOS promediada sobre todas las estructuras de que se dispone para valores de $N_{th} = 6, 19, 24$ y 30 . Los colores se corresponden con los elegidos anteriormente para las estructuras esféricas (rojo), las tubulares (verdes) y las bi-icosahédricas (azules). En cada una de las subfiguras (a)-(d) se ha dibujado la DOS proyectada en diferentes grupos atómicos. De abajo hacia arriba las curvas representan: los átomos de Au del core, Au_{core} , los de la superficie no enlazados con Ss, Au_{surf} , los unidos directamente a los Ss, Au_{leg} , los Au pertenecientes a los motivos, Au_{motifs} , y por último los tioles. En las curvas de la PDOS para los átomos que forman el core, Au_{core} , la banda *d* del Au se sitúa entre -7 y -2 eV, con una anchura ~ 5.5 eV. Tanto las

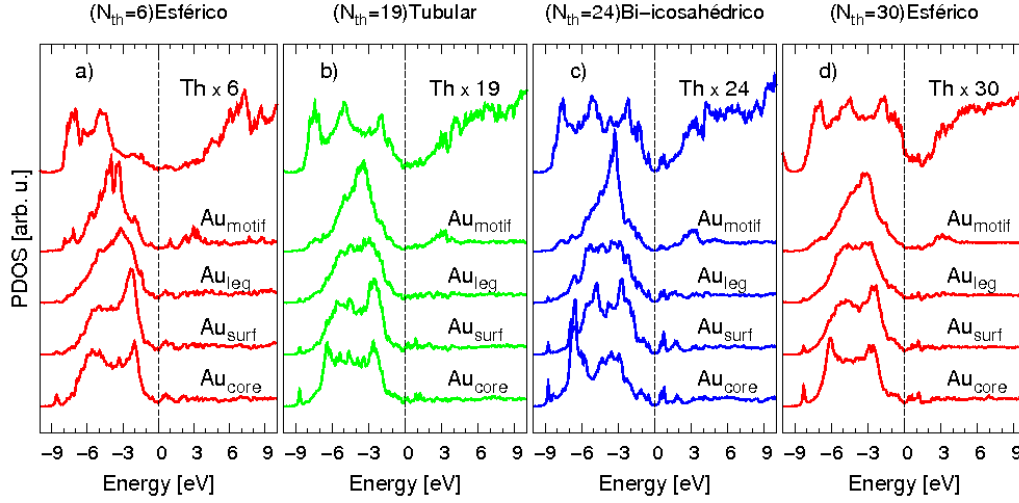


Figura 4.13: Presentamos en esta figura la media de la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre varios grupos de átomos de Au y Ths para algunos recubrimientos de nuestro estudio: $N_{th}=6, 19, 24$ and 30 (a-d). En cada una de las gráficas Au_{motif} , Au_{leg} , Au_{surf} y Au_{core} muestran los átomos de Au pertenecientes a los motivos, Au superficiales unidos directamente a Ss, átomos de Au no unidos a motivos y átomos de Au en el *core* de la NP, respectivamente. El esquema de colores representa como en la figura 4.4 las configuraciones iniciales del núcleo que se han considerado. Así, de izquierda a derecha tendremos esférica, tubular, icosaédrica y esférica.

configuraciones esféricas como tubulares muestran dos picos más pronunciados en los extremos de la banda, mientras que la bi-icosahédrica es marcadamente diferente con un pico prominente a -6.6 eV. Es característico también el estado que aparece a -9 eV para los Au_{core} en todas las estructuras, no existente en los demás grupos. Fijando la atención en el resto de los AUs, se puede apreciar un paulatino estrechamiento de la banda d . Los Au_{surf} mantienen aún la estructura de dos picos, mientras que para los Au_{leg} éstos se superponen dando lugar a un *plateau*. Finalmente, los Au_{motifs} presentan un único pico centrado en ~ -4 eV. Estas diferencias en la anchura de la banda d entre grupos de AUs es debida a la menor coordinación que tienen los átomos de los motivos respecto a los demás, encontrándose los estados de los primeros más localizados que los de los segundos.

Los valores ponderados de las PDOS sobre diferentes grupos de átomos y para distintos recubrimientos se muestran en la figura 4.14. Las curvas más inferiores corresponden a la PDOS para la NP limpia (las dos gráficas a la izquierda) y al tiol en fase gas (gráfica a la derecha). Fijándonos en las PDOS sobre los $Au_{core+surf+leg}$ comprobamos que el efecto de añadir tioles es un suavizado de los espectros a la vez que el pico más prominente a -3 eV se desplaza ligeramente a la izquierda alrededor de 0.5 eV. Nótese también que para $N_{Th}=22-24$ se resuelve claramente el estado carac-

terístico del core bi-icosahédrico a -6.6 eV. En cuanto a los Au_{motifs} , vemos que ya para $N_{Th} = 4$ el pico a -3 eV se ha desplazado respecto a la NP limpia, no sufriendo apenas modificaciones según aumentamos el recubrimiento. Respecto a las proyecciones sobre los tioles (gráfica a la derecha en la figura), vemos que al adsorberse sobre la NP, y como consecuencia de la carga captada, sus estados se desplazan a la izquierda por casi 2 eV, y el MO parcialmente ocupado al nivel de Fermi (SOMO) desaparece. Según se aumenta el recubrimiento las principales variaciones ocurren en la banda centrada en -5 eV. Se puede observar como evoluciona desde una estructura de 2 picos ($N_{Th} = 4$) a una con 3 ($N_{Th} = 13$) y finalmente se termina con una banda mucho más ancha y plana que abarca desde -8 eV hasta el nivel de Fermi ($N_{Th} = 31$). Esto indica que los estados de los tioles se hibridizan más con el metal (y entre ellas) según aumentamos su densidad, lo que conllevará la deslocalización de los MOs correspondientes.

4.4.3. Análisis del enlace

Un modo cualitativo de estudiar cuáles son los orbitales atómicos implicados en el enlace entre los átomos de S y Au en un rango de energía, consiste en hacer un análisis de la población de solape de los orbitales (**Crystal Orbital Overlap Population** (COOP)).

Como hemos visto, los átomos de S se adsorben mayoritariamente en posiciones *bridge* o en forma de *staple*. Con el objetivo de encontrar posibles diferencias en cuales son los orbitales atómicos que participan en el enlace para ambos tipos de adsorción, he realizado un análisis de las COOPs entre distintos grupos atómicos (figuras 4.16 y 4.15). En la figura 4.15 muestro las COOPs para los dos tipos de adsorción mencionada. El *staple* pertenece a la mejor configuración de que disponemos con $N_{th}=2$, y el tiol enlazado en *bridge* a la mejor para $N_{th}=1$. Las COOPs para cada S se han calculado con los 38 átomos de Au, si bien sólo los más cercanos dan una contribución apreciable. Fijándonos en el ensanchamiento de los estados y su localización en energía podemos deducir que los orbitales *p* de los Ss son los más implicados en el enlace con los orbitales *d* de los átomos de Au para los dos tipos de adsorción. Los *s* también contribuyen si bien presentan COOPs anti-enlazantes a partir de -8 eV. La diferencia más apreciable entre ambas configuraciones es que para los Ss del *staple* las curvas se encuentran desplazadas hacia valores en energía más negativos, lo que indica un enlace más fuerte Au-S cuando se forman *motivos* (véase también la diferencia en las BOPs).

En la figura 4.16 se muestran las COOPs de *staples* pertenecientes a las configuraciones: (a) $Au_{38}[SR]_2$ (esférica), (b) $Au_{32}[Au(SR)_2]_6(SR)_2$ (tubular) y (c) $Au_{23}[Au(SR)_2]_3[Au_2(SR)_3]_6$ (icosahédrica) (c). El esquema de colores es similar al de la figura 4.15 con la salvedad de que ahora la línea negra continua representa las COOPs de los átomos de Au de los *staples* con los Ss. En las tres NPs mostradas en la figura los Ss de las *staples*

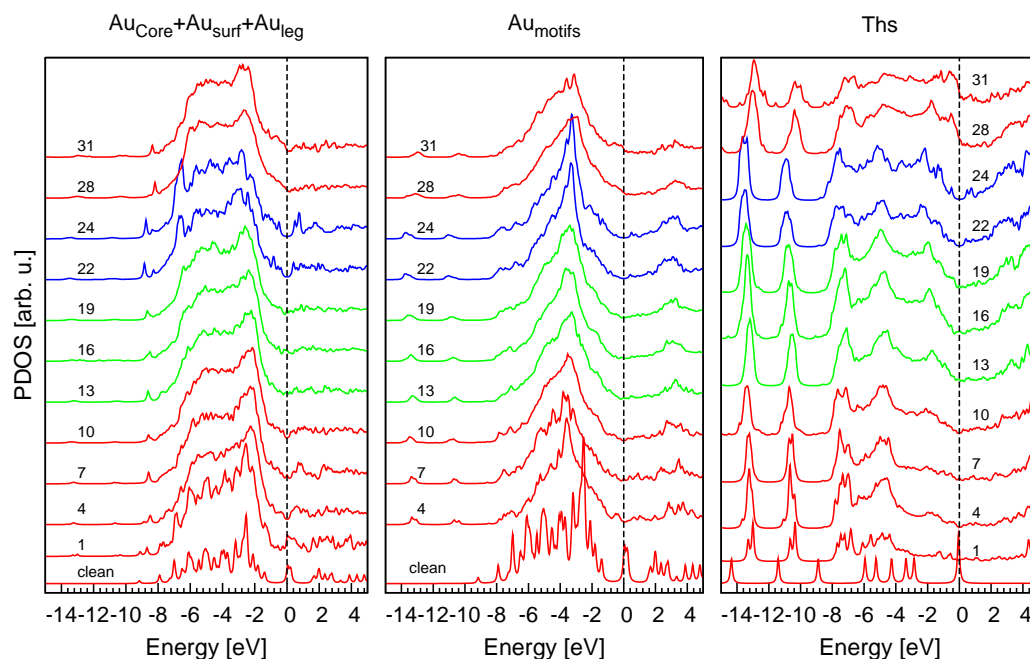


Figura 4.14: **Izquierda:** Valor medio de la densidad total de estados (DOS) de algunas NPs en función del recubrimiento N_{th} . **Derecha:** Valor medio de las PDOS sobre los tioles en función del recubrimiento. Las cuatro regiones coloreadas se corresponden como en casos anteriores con la cantidad de Ths adheridos a la superficie (de abajo hacia arriba): La primera bajos recubrimientos $N_{th} < 11$ (esférica); La segunda $12 < N_{th} < 19$ (tubular); la tercera corresponde con las NPs icosaedricas ($20 < N_{th} < 24$); y finalmente, la últimas líneas rojas muestran recubrimientos de $N_{th} = 28, 31$ (esférica). La parte imaginaria para ensanchar los estados en todas las curvas se ha tomado el valor de 0.08 eV.

presentan un caracter enlazante en los orbitales p (líneas verdes), mientras que para los átomos de Au de los *staples* el enlace está a cargo de los orbitales d (líneas negras en la parte superior de cada figura). Este comportamiento es común para todas las estructuras estudiadas, es decir, los átomos de S se enlazan mediante los orbitales p y los Aus mediante los d .

4.4.4. Gaps y MOs frontera

En función del recubrimiento N_{th} , el número total de electrones de valencia Z_{val} de cada NPs será par o impar. Todas las NPs están formadas por 38 átomos de Au con $Z_{val}(Au)=11$ electrones cada uno más $Z_{val}(Th)=19$ electrones para cada tiol. Esto supone que un número par de Ths produce un número par de electrones totales de valencia en la NP, Z_{val}^{tot} , mientras que un número impar dará un valor de Z_{val}^{tot} impar. Si asumimos degeneración de espín, la distinción de paridades es importante debido a que para un número par de electrones la NP puede ser aislante si los MOs están completamente llenos por debajo del nivel de Fermi, apareciendo entonces un *gap* entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el desocupado más bajo (LUMO). Por el contrario, para N_{th} impar, Z_{val}^{tot} será también impar, y el nivel de Fermi cae justamente en el último estado parcialmente ocupado (SOMO), por lo que el sistema siempre será

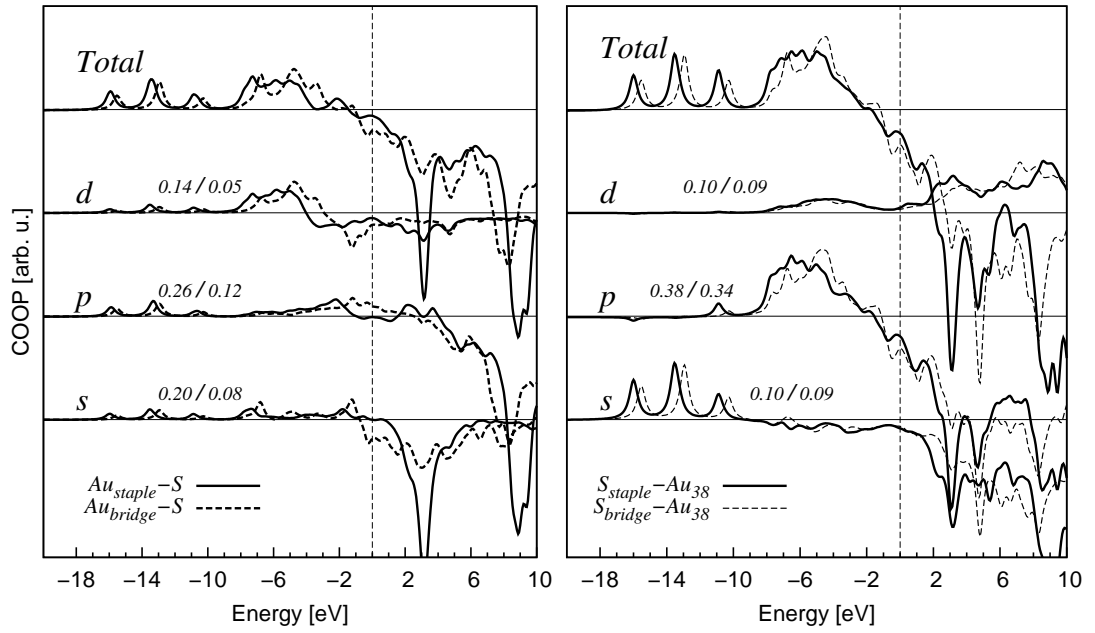


Figura 4.15: COOPs entre los átomos de S y Au pertenecientes a los dos tipos de geometrías de adsorción de los tioles en la superficie de la NP: líneas continuas *staple* y discontinuas *bridge*. Las COOPs se han separado en las tres componentes del momento angular del S: *s*, *p* y *d*. Se han escrito explícitamente los valores de los BOPs sobre las curvas para cada contribución orbital al enlace.

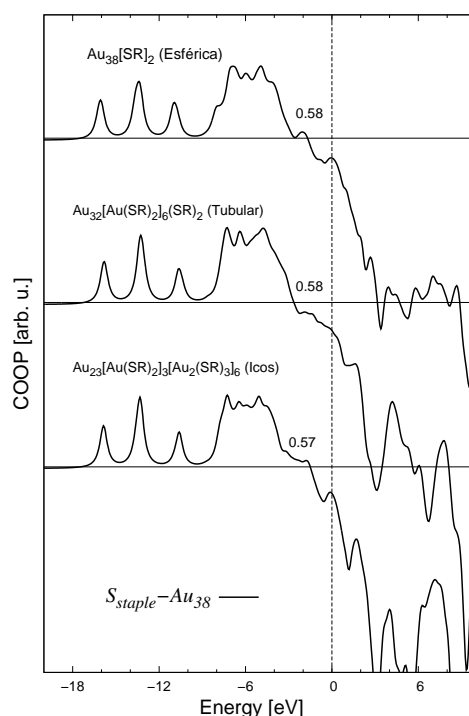


Figura 4.16: Representación de las COOPs y BOPs entre los átomos de Ss y Aus pertenecientes a S de *staples* de diferentes NPs en función del recubrimiento y reconstrucción inicial del core. Los colores y la nomenclatura para los átomos de S tienen el mismo significado que en la gráfica 4.15. Se han escrito explícitamente los valores de los BOPs sobre las curvas para cada contribución orbital al enlace.

metálico.

Efectivamente, hemos comprobado que las NPs con N_{th} par presentan un *gap*, si bien el valor de éste varía entre 0.0 y 1.0 eV. En la figura 4.17 representamos los valores de los *gaps* en función del recubrimiento para todas las configuraciones pares, así como la media ponderada (línea continua) o los *gaps* de las estructuras más estables (línea discontinua). Los símbolos siguen el mismo esquema de colores y nomenclatura que los de la gráfica 4.4. Por analogía con el concepto de *superátomo*, se podría pensar que para cada valor de N_{th} , la configuración más favorable energéticamente corresponderá a la de mayor *gap*. Vemos, sin embargo, que esto no es así para la mayoría de los recubrimientos ($N_{th} < 16$). En la gráfica aparecen incluso casos donde la configuración más estable corresponde a la de *gap* mínimo (por ejemplo, $N_{th} = 8, 12$ o 16). En el rango $N_{th} \geq 18 \leq 26$, por el contrario, sí que se cumple la regla mayor *gap* mayor estabilidad. Recordemos que en esta región domina la estructura bi-icosahédrica y los valores de los *gaps* sufren un aumento considerable. El valor más alto de 0.95 eV se obtiene para $N_{th}=24$, en buen acuerdo con los 0.89 eV obtenidos por Yong Pei *et al.*

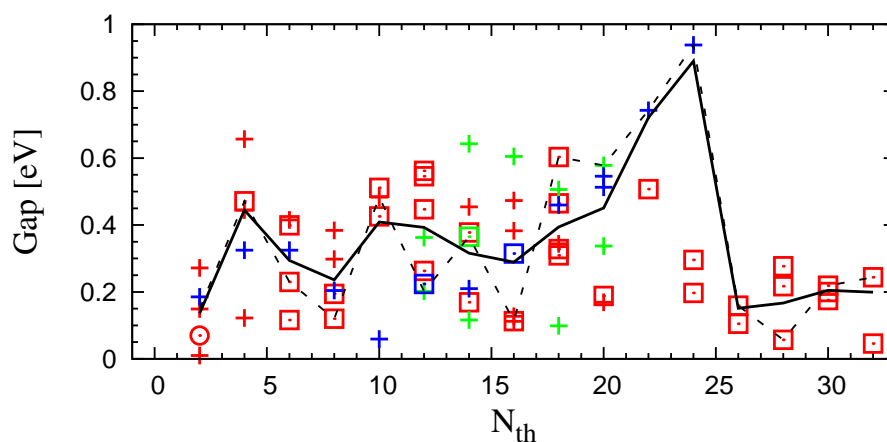


Figura 4.17: Valores de los gaps para todas las NPs $\text{Au}_{38}(\text{C}_2\text{H}_5)_{N_{th}}$. Sólo se incluyen NPs con un número par de tioles. Las dos líneas muestran para cada recubrimiento el valor medio del gap (línea continua) mientras que la línea discontinua une los gaps correspondientes a las estructuras más estables. Se pueden ver cuatro regiones separadas por líneas grises verticales: bajos recubrimientos en **1**; intermedios en **2**; estructuras icosaédricas en **3** y altos valores de N_{th} .

En las figuras 4.18 se muestran los *orbitales moleculares ocupados más altos* (HOMOs) y los *orbitales moleculares desocupados más bajos* (LUMOs) para tres de las configuraciones más estables con bajo ($N_{th}=2$), medio ($N_{th}=6$) y alto ($N_{th}=24$) recubrimiento, respectivamente. En la parte izquierda de las figuras tenemos los HOMOs y en la derecha los LUMOs. Las configuraciones de arriba hacia abajo corresponderán con $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2]$, $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2](\text{SR})_4$ y $[\text{Au}]_{23}[\text{Au}(\text{SR})_2]_3[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$. Recuperando el concepto de *superátomo*, en el cual se puede considerar que la carga se encuentra concentrada en el interior de la NPs llenando *superorbitales* y “cerrando” capas de modo similar a como ocurre con las configuraciones atómicas, se observa que en los tres casos dibujados en la figura la carga se encuentra distribuida por toda la molécula, no dando lugar a la aplicación de este concepto a las NPs estudiadas en esta tesis.

4.5. Estructura magnética

Uno de los resultados recientes más sorprendentes obtenidos para estas NPs es la aparición de ferromagnetismo [83, 92]. Su origen se mantiene todavía bajo debate, si bien se ha citado como causa la existencia de huecos en los estados *d* del Au [83, 122]. Más recientemente, Hernando *et al* [87] desarrollaron una teoría para dar cuenta de este ferromagnetismo en la cual se asume que existen unas órbitas circulares de radios muy grandes (~ 50 nm) que generarán un momento orbital también grande que

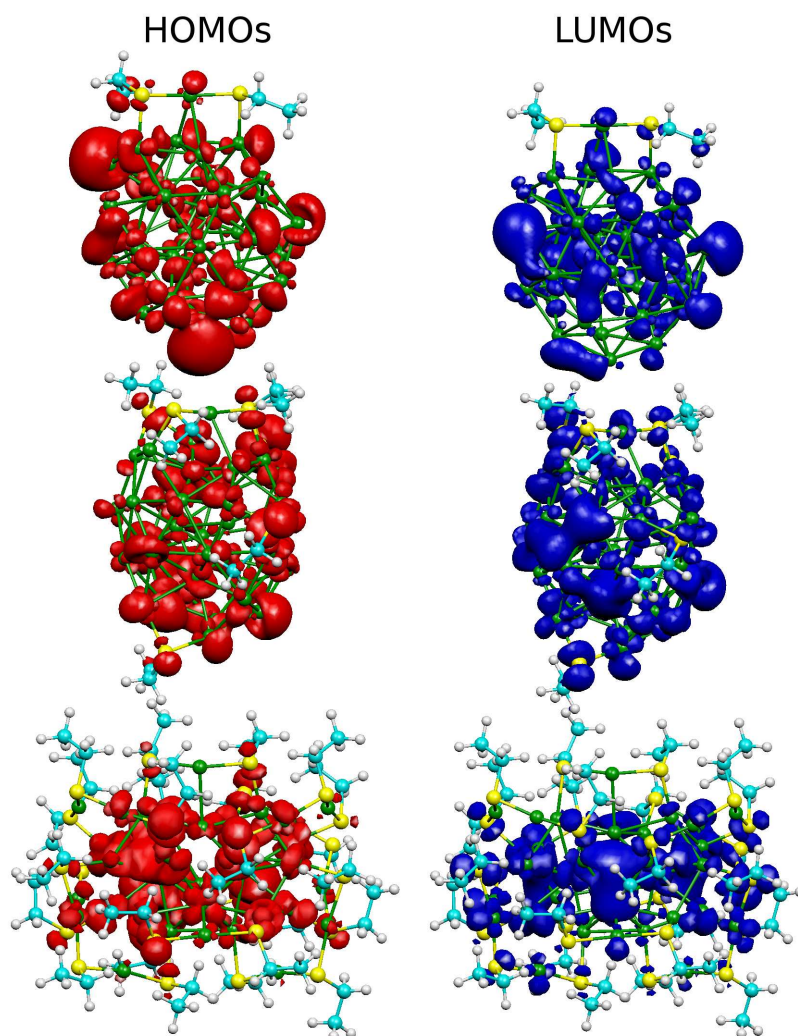


Figura 4.18: Representación de los HOMOs (izquierda) y LUMOs (derecha) para las configuraciones $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2]$, $\text{Au}_{37}[\text{Au}(\text{SR})_2](\text{SR})_4$ y $[\text{Au}]_{23}[\text{Au}(\text{SR})_2]_3[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$, de arriba hacia abajo, respectivamente. Los HOMOs vienen coloreados en rojo, mientras que los LUMOs lo están en azul. Es característico en los tres casos que ambos tipos de orbitales se encuentran distribuidos por toda la molécula no existiendo localización electrónica en el interior de la NP.

interaccionaría con el espín del electrón. Si bien este escenario puede aplicarse a la superficie Au(111) cubierta por tioles, no así para las NPs, ya que sus radios (entre 2 y 4 Å), son claramente inferiores a las órbitas circulares propuestas.

Con objeto de intentar esclarecer este problema, hemos realizado cálculos polarizados en espín (LSDA) para todas las estructuras analizadas en las secciones anteriores.

Los primeros resultados, obtenidos con una “temperatura electrónica” $kT = 50$ meV, no dieron polarización de espín alguna para ninguna de las NPs. Seguidamente, rehicimos los cálculos disminuyendo esta temperatura a $kT = 10$ meV y en ésta ocasión si que obtuvimos momentos magnéticos netos para la mayoría de las estructuras con N_{th} impar. En la figura 4.19 representamos los momentos magnéticos totales siguiendo el esquema de colores correspondiente al tipo de NP. Vemos que los MMs oscilan entre 0.0 y $0.8 \mu_B$. Se puede ver también que sólo para las estructuras con recubrimiento $21 < N_{th}$, el MM mayor corresponde con la mejor para ese valor del recubrimiento. Si normalizamos el MM cada NP por el número de átomos de Au, encontramos momentos magnéticos del orden $0.025 \mu_B/\text{at}$, lo cual está en razonable acuerdo con las medidas de SQUID [83]. La extinción de todos los MMs para $kT = 50$ meV implica que el desdoblamiento de espín será de tan sólo unos pocas decenas de meV. Estos valores se pueden comprobar en la figura 4.20, donde representamos la DOS total resuelta en espín para tres configuraciones diferentes; el desdoblamiento es en todos los casos de tan sólo 40 meV. Si descomponemos el MM en sus contribuciones atómicas, encontramos que éste se encuentra localizado en los átomos Au superficiales, así como alguna contribución debida a los átomos de S. La densidad de magnetización, $m(\mathbf{r})$, se ha representado en la Figura 4.21 para los mismos casos que en la figura 4.20.

Finalmente, hemos añadido el acoplo espín-órbita al cálculo de las NPs, siguiendo el esquema descrito en el capítulo 3. A pesar de que los efectos del acoplo SO son bastante apreciables en el Au, los MMs obtenidos son básicamente idénticos a los calculados bajo LSDA. En la Figura 4.22 comparamos las PDOS bajo ambas aproximaciones, y como se puede apreciar los cambios no son relevantes.

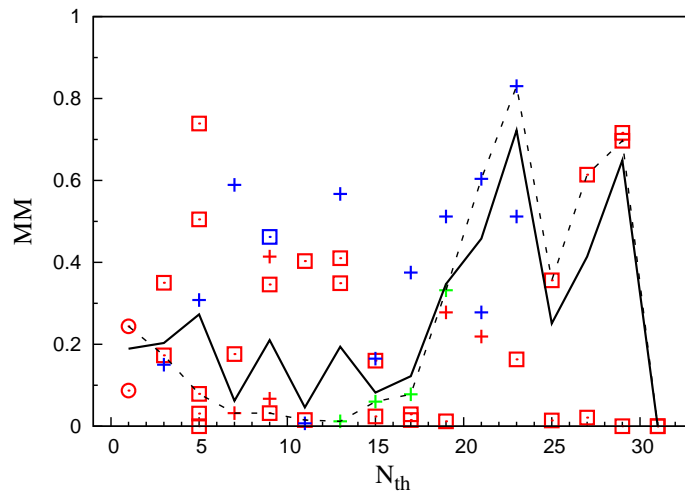


Figura 4.19: Momento magnético total medio en función del recubrimiento. El esquema de colores es el seguido a lo largo de este capítulo.

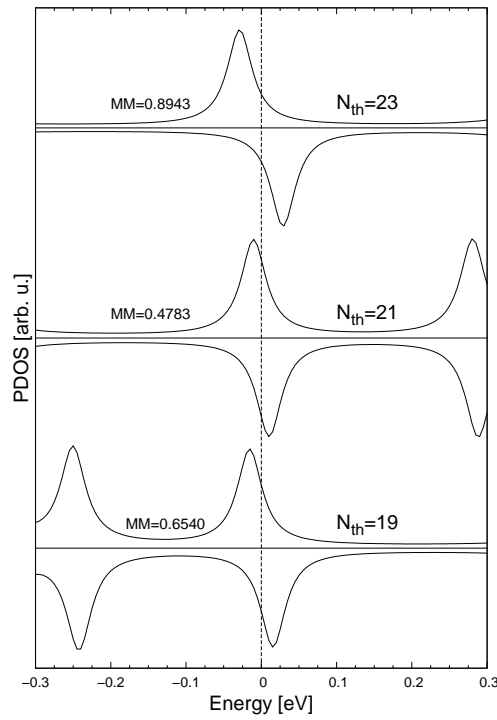


Figura 4.20: Representación entorno al nivel de Fermi de los DOS total para las configuraciones $N_{th}=19$, 21 y 23 resueltos en espín. El valor del MM total para cada una de ellas aparece sobre cada gráfica. Se puede apreciar el desdoblamiento para los tres casos.

Los resultados de esta sección pueden por tanto explicar el ferromagnetismo medido en estas NPs.

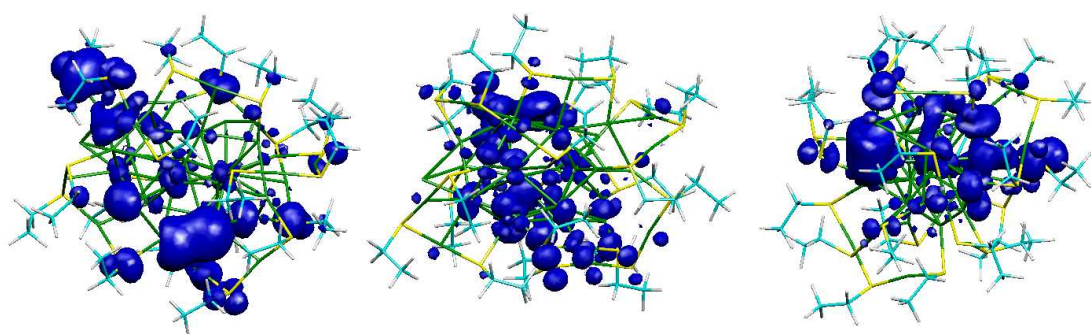


Figura 4.21: Representación de la diferencia de la densidad de carga paralela y anti-paralela para las mismas configuraciones de la figura 4.20. Se observa que la concentración de cargas se encuentra principalmente en los Au_{surf} , Au_{motifs} y algunos casos entorno a los átomos de S.

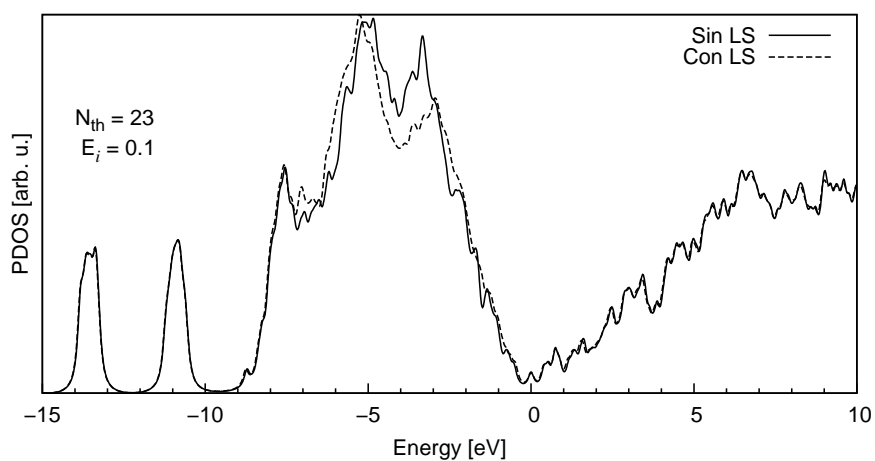


Figura 4.22: PDOS para la mejor de las configuraciones con $N_{th}=23$. La línea continua muestra la densidad de estados total cuando no se incluye en el cálculo el acoplo SO, mientras que la discontinua representa el cálculo cuando si se tiene en cuenta.

Capítulo 5

Adsorción de CoPc sobre Cu(111)

5.1. Introducción

En la actualidad, los dispositivos electrónicos orgánicos y optoelectrónicos han sido objeto de un intenso estudio. En este contexto las ftalocianinas adsorbidas sobre superficies han sido ampliamente estudiadas debido al uso que se le puede dar en numerosas áreas tales como tintes y pigmentos [123], cristales líquidos [124], sensores químicos [125, 126], materiales ópticos no lineales [127], células fotovoltaicas [128, 129], y catálisis [130]. La interacción entre una superficie y una molécula adsorbida sobre ella es un factor decisivo en el tipo de nanodispositivos que se pueda fabricar ya que se modificarán las propiedades de la molécula depositada siendo entonces susceptible de variar las funcionalidades de ésta. Así pues, gran parte de las investigaciones recientes sobre electrónica molecular se centran en entender el comportamiento del contacto molécula-metal [125, 126, 128, 129, 131, 132, 133, 134, 135].

Un tipo importante de molécula orgánica usada ampliamente son las moléculas metálicas de ftalocianinas (MPc). Éstas llevan siendo investigadas desde hace más de 20 años haciendo uso del microscopio de efecto tunel (STM) [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146]. Propiedades importantes como el efecto Kondo [145], la resistencia diferencial negativa (NDR) [146], o biestabilidad estructural [142] han sido observadas haciendo uso de esta técnica de microscopía. Para bajos recubrimientos las moléculas de MPc se adsorben usualmente de forma plana sobre la superficie y muestran simetría C_4 en las imágenes de STM. Recientemente, se han publicado trabajos que daban cuenta de una reducción en la simetría desde C_4 a C_2 en moléculas de CoPc, FePc y CuPc adsorbidas sobre Cu(111) [147, 148] (véase figura 5.1) o en SnPc sobre Ag(111) [149]. A menudo se obtienen también simetrías distintas a las mencionadas más arriba, pero corresponden bien a geometrías de adsorción metaesta-

bles [147] o bien a altos recubrimientos donde las interacciones con las moléculas vecinas empiezan a ser relevantes [150, 151]. El desajuste entre las simetrías moleculares y superficiales conducirá a diferentes estructuras atómicas y/o electrónicas a lo largo de los ejes de la molécula y, en principio, ambos podrían explicar la reducción en la simetría que aparece en las imágenes de STM. Sin embargo, a pesar de los numerosos trabajos teóricos de MPcs sobre superficies metálicas, todavía no está claro si es la estructura electrónica o la estructura geométrica el efecto dominante.

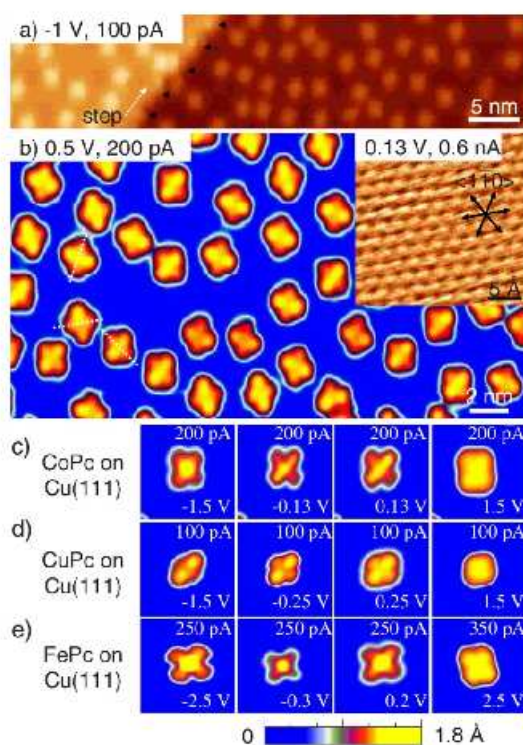


Figura 5.1: Imágenes de STM de diferentes tipos de moléculas adsorbidas sobre una superficie de Cu(111) [147, 148].

En este capítulo presentamos un estudio teórico exhaustivo de la adsorción de CoPc sobre la superficie metálica de Cu(111). El trabajo se ha realizado en conjunción con el grupo del Profesor Richard Berndt en la Universidad Christian-Albrechts, los cuales nos proporcionaron las imágenes de STM experimentales que aparecerán en este capítulo. Nosotros, haciendo uso de la DFT hemos optimizado la estructura basándonos en el valor de la energía total. Debido a las conocidas imprecisiones que aparecen en la DFT cuando se hacen estudios de adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas, hemos realizado el estudio para tres tipos distintos de funcionales de

canje y correlación (XC), a saber, la aproximación de la densidad local (LDA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y por último se ha añadido al funcional GGA correcciones de van der Waals (vdW). Estas aproximaciones han sido ya discutidas en el capítulo 2. Como se podrá ver más adelante, la elección el funcional de XC elegido será determinante en la estructura geométrica final de las moléculas de CoPc. Anticiparemos que la reducción de simetría mencionado de las moléculas $-C_4$ a C_2- se ha obtenido teóricamente únicamente con el uso del funcional para el XC de GGA+vdW.

Otro aspecto importante en el sistema Cu(111)+CoPc es la interacción del estado de superficie con las moléculas adsorbidas. Un estudio reciente demostró la interrelación entre la rotura de simetría de la molécula y su interacción con el estado de superficie. La competición entre ambos factores determina la forma de ensamblaje molecular. En la figura 5.2 se representa la molécula con dos lóbulos rojos y dos verdes de acuerdo con la simetría C_2 . En las imágenes se presentan diferentes fases en función del recubrimiento, θ . Para $\theta < 0.6$ ML, las moléculas no se aproximan a menos 2.1 nm, teniéndose una simetría local de rotación 6. Ambos hechos apuntan a que la interacción entre moléculas está mediada por el sustrato. Según se aumenta el recubrimiento, comprobamos que las moléculas de CoPc pueden enlazarse directamente mediante sus lóbulos rojos, con una distancia intermolecular de 1.5 nm mientras que los lóbulos verdes se mantienen alejados a la misma distancia de 2.1 nm, lo que produce cadenas de CoPc. Incrementando el recubrimiento hasta 1 ML las fases se hacen más complejas pero podemos todavía comprobar que los lóbulos verdes tienden a mantenerse más alejados entre sí. Finalmente, para una segunda monocapa, representada en la figura 5.2 en la parte inferior central, la simetría del CoPc cambia y las moléculas se empaquetan a distancias de 1.5 nm con enlaces similares para todos los lóbulos, lo cual es de esperar al desaparecer la interacción molécula-metal en esta segunda capa. Así pues, en este estudio haremos especial hincapié en una descripción precisa del estado de superficie, lo que se traduce en costosos cálculos y el uso de las funciones de Green.

5.2. Método teórico

Los cálculos DFT relativos a el sistema descrito en este capítulo han sido realizados con SIESTA usando para el funcional de energía de intercambio y correlación las aproximaciones LDA y GGA (ver apartado 2.3). Al igual que para las NPs de Au recubiertas con tioles vistas en el capítulo 4, la interacción de los electrones de valencia con los electrones del core se han descrito bajo la aproximación del PP usando el esquema propuesto por Troullier-Martins. Hemos generado los PP para todas las especies necesarias tanto para bajo LDA como GGA. En el caso del Co y con objeto de mejorar la descripción de sus propiedades magnéticas se incluyen core-corrections (véase apartado 2.3). Los valores usados para los parámetros específicos de SIESTA

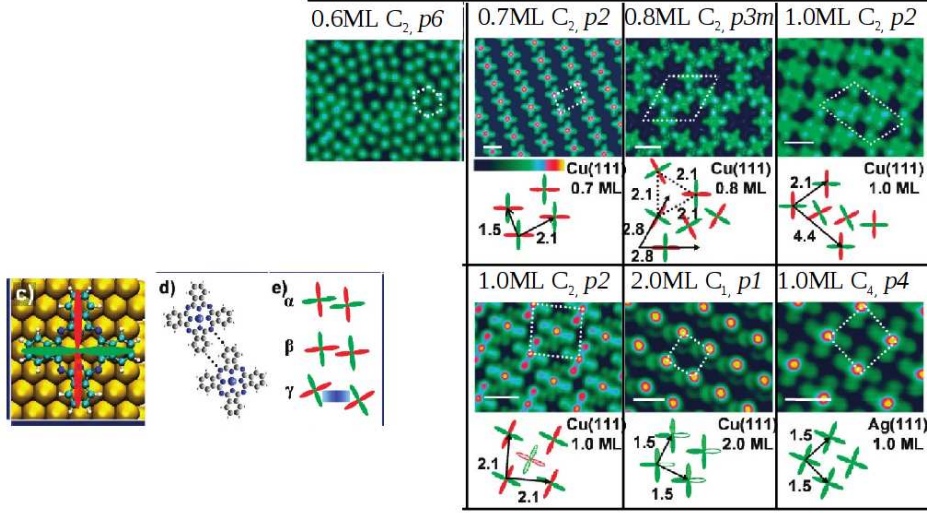


Figura 5.2: Imágenes STM de moléculas de CoPc adsorbidas sobre Cu(111) para diferentes recubrimientos, θ . Las moléculas de CoPc se han representado esquemáticamente debajo de cada imagen mediante dos lóbulos rojos y verdes. En la fila de imágenes superior se pueden ver los recubrimientos desde $\theta = 0.6\text{ML}$ hasta $\theta = 1\text{ML}$ y debajo sus respectivas distancias entre lóbulos. Debajo se muestra imágenes para una segunda capa.

(bases=DZP, $\epsilon_{shift}=100$ meV, Mesh=Rydberg) son los dados por defecto en el capítulo 2.

La superficie ha sido descrita por un *slab* periódico bidimensional compuesto por 6 capas de Cu orientadas en la dirección (111) sobre la cual las moléculas de CoPc han sido depositadas en distintas posiciones iniciales. Este número elevado de capas de metal han sido necesarias para obtener una descripción precisa del estado de superficie del Cu(111), el cual será uno de los causantes de la interacción con el adsorbato [151]. Como se muestra en la figura 5.3, la supercelda superficial está compuesta por 42 átomos por plano (de ahora en adelante c42). También hemos realizados simulaciones para superceldas con 56 átomos superficiales (de ahora en adelante c56). La notación matricial de ambas celdas viene dada por las matrices:

$$c42 \rightarrow \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 0 & 6 \end{pmatrix} \quad c56 \rightarrow \begin{pmatrix} 8 & 4 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

y corresponden a recubrimientos de $\theta = 1.1$ y 1.5 , donde definimos 1 ML como 1 molécula de CoPc por cada 38 átomos de Cu. Por limitaciones computacionales, no hemos podido simular las celdas más grandes que las que se muestran en la figura 5.3.

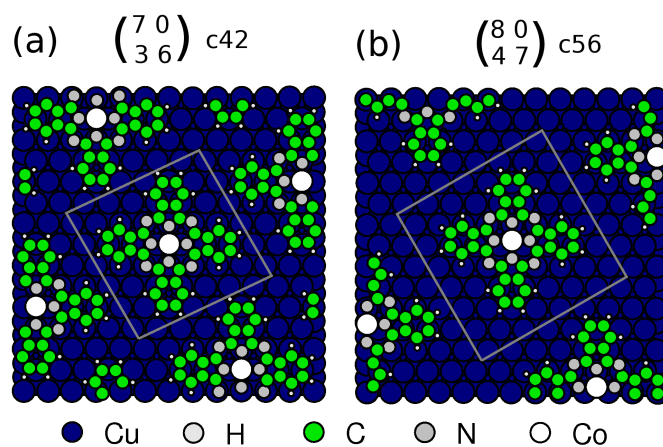


Figura 5.3: En esta figura se muestran los dos tipos de celdas utilizadas en esta tesis, así como la molécula de CoPc adsorbida.

La molécula de CoPc inicialmente se depositó sobre la superficie con uno de sus ejes L_x alineado con la dirección (110). Tres geometrías de adsorción han sido consideradas situando el átomo de Co en las posiciones *fcc*, *hcp* y en posición *bridge*. También la posición *top* fue estudiada en cálculos iniciales menos precisos, pero debido a su inferior energía de adsorción fue descartada. Tras relajar las estructuras hasta valores mínimos locales de la energía con valores para la fuerza entre átomos menores que 0.05 eV/Å se consiguieron ciertas estructuras metaestables. En el proceso de minimización, sólo la molécula y las dos primeras capas de Cu se les permitió que relajasen, dejando el resto de átomos en el slab fijos en sus posiciones del sólido. Para la integración sobre la Zona de Brillouin (BZ) se utilizó una supercelda (2×2), es decir 168 y 244 puntos k relativos a la BZ del Cu(111) para la c42 y la c56, respectivamente. La temperatura electrónica, kT , usada en la distribución de Fermi-Dirac para obtener los números de ocupación se fijó a 50 meV.

Como es bien sabido que LDA tiende a sobreestimar la interacción molécula-metal y GGA a subestimarla, hemos considerado un caso intermedio introduciendo correcciones vdW al GGA, lo cual incrementará estas interacciones. Como se ha explicado en la sección 2.3.2 hemos utilizado el esquema semi-empírico de Ortmann *et al.* [32].

La energías de adsorción han sido evaluadas después de sustraer de la energía total de Cu(111)+CoPc la suma de las energías totales de las moléculas aisladas y el *slab* metálico limpio. Los errores asociados a la superposición de los AO (BSSE) no han sido corregidos [152]. Notamos finalmente que un cálculo similar, realizado enteramente bajo la LDA, ha sido publicado recientemente por Heinrich *et al* [148], por lo que haremos referencia a este trabajo a menudo refiriéndonos a él mediante H10.

Para obtener la superficie semi-infinita sobre la que se adsorberá la 1ML, se procedió del modo explicado en la sección 2.8. Mostraré también imágenes de STM simu-

ladas con el código GREEN que fueron necesarias para completar el presente estudio, pero en las que yo no he participado directamente –es por éso que el método de simulación no es explicado, si bien se puede encontrar de varios trabajos [153].

5.3. CoPc aislado

Las **ftalocianinas** (Pc) mostradas en la figura 5.4(a) están relacionadas estructuralmente al sistema de anillo macrocíclico de la *porfirina* –figura 5.4(b), pueden coordinar en su cavidad central más de 70 elementos de la tabla periódica, tales como el hidrógeno o iones metálicos, por ejemplo, Na, K, Li, Mg, Ca, Fe, Cu. Se acostumbra denominar a la molécula resultante por MPc, donde “M” será el nombre del metal correspondiente. A diferencia de las porfirinas que pueden ser encontradas en la naturaleza, por ejemplo, la clorofila, las Pc son completamente sintéticas. La estructura de

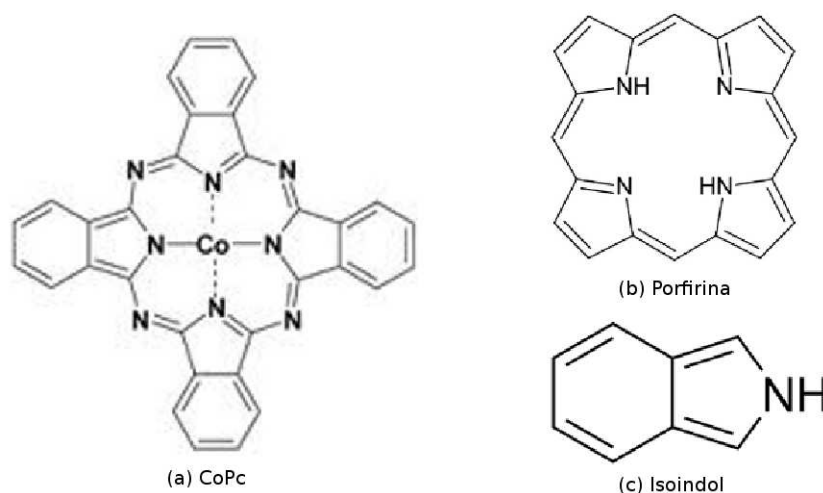


Figura 5.4: (a) Molécula de Co-ftalocianina (CoPc) compuesta por la unión de cuatro grupos isoindol (c) mediante átomos de nitrógeno dando lugar a un anillo de 16 átomos: ocho de N y ocho de C, alternados con dobles enlaces conjugados; (b) Molécula de porfirina. Está compuesta por un anillo tetrapirrólico unidos mediante C; (c) Molécula de isoindol. Esta molécula está formada mediante la unión de un benceno con un pirrol.

la Pc también está intimamente relacionada con las moléculas denominadas *isoindol* mostradas en la figura 5.4(c), formadas mediante la unión de un benceno y un pirrol. Se puede considerar que la Pc está formada por cuatro de estas moléculas, formando dos ejes perpendiculares entre sí. La molécula de MPc resultante –figura 5.4(a)– posee simetría C_4 .

En la tabla 5.1 se muestran las posiciones atómicas de la rama superior derecha de la molécula de CoPc mostrada en la figura 5.4(a).

Átomo	x(Å)	y(Å)
Co	0.00	0.00
N ₁	1.90	0.00
N ₂	2.40	2.40
C ₁	2.75	1.12
C ₂	4.16	0.71
C ₃	5.36	1.45
C ₄	6.57	0.71

Tabla 5.1: Posiciones atómicas de la rama superior derecha respecto al átomo de Co situado en (0,0). Sólo se muestran las coordenadas de estos átomos ya que cualquier otro se puede obtener sin más que realizar una rotación entorno al origen.

Los cálculos de la molécula aislada de CoPc proporcionan polarización de espín. Se ha dibujado en la figuras 5.5 y 5.6 las densidades de carga para varios estados por encima del nivel de Fermi, LUMOs, y por debajo (HOMOs). En la figura 5.5 se ha utilizado para el funcional de XC GGA, mientras que para la 5.6 se ha incluido en el cálculo la corrección U.

5.4. 1 ML

5.4.1. Geometrías de adsorción

En la tabla 5.2 se resumen los resultados relativos a los cálculos de energías totales de los sistemas estudiados. Se muestra para las diferentes aproximaciones realizadas en este trabajo, la energía de adsorción de la molécula de CoPc junto con la altura del átomo de Co al plano más externo de Cu así como los valores medios de cada uno de los cuatro anillos de benceno con respecto al Co. Para las posiciones adsorbidas en *hollow* hemos encontrado que el átomo de Co se desplaza 0.2-0.3 Å hacia la posición *bridge* –ver el caso *hcp* en 5.7(a). Según muestra la referencia [148] la adsorción en *hollow* es inestable. En ninguno de los casos se ha encontrado polarización de espín, resultado en acuerdo con los experimentos previos y cálculos sobre Cu(111) [148] y Au(111) [145]. Tanto LDA como GGA favorecen la adsorción en *bridge* para el átomo de Co seguido por la correspondiente en posición *hcp* y *fcc*. Podemos también observar que mientras LDA sitúa la adsorción química de la molécula de CoPc con los átomos de Co a una altura alrededor de 2.5 Å y una energía de adsorción mayor que 10 eV, para las estructuras optimizadas con GGA las energías de adsorción son mucho menores

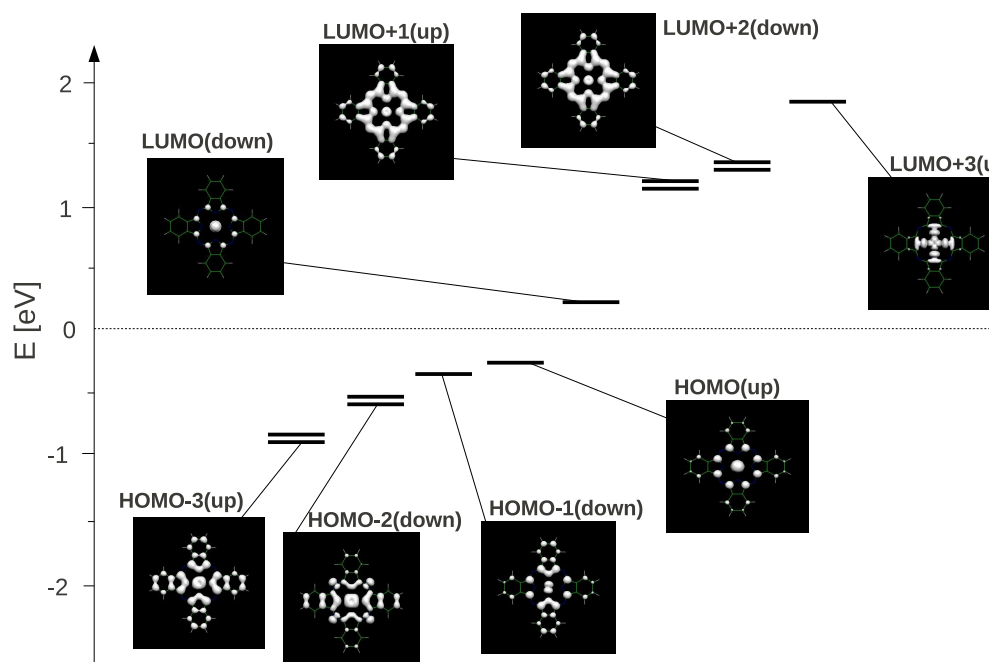


Figura 5.5: Representación de la densidad electrónica del CoPc aislado. Se han dibujado ambas proyecciones de espín, *up* y *down*, así como el HOMO, LUMO y otros estados por debajo y por encima del nivel de Fermi.

(2.5 eV) y la molécula está a 0.5 Å de la superficie, lo que corresponderá con un enlace más débil. Estos resultados sí están de acuerdo con el hecho de que LDA (GGA) sobreestima (infraestima) las energías de interacción. Si además nuestra LDA para la estructura más estable en posición *bridge* guarda un acuerdo razonable [148].

Resumimos ahora la estructura obtenida mediante GGA+vdW. Se puede observar en la tabla 5.2 que el uso de fuerzas de vdW aproxima el átomo de Co a la superficie en una cantidad de 0.15 Å incrementando la interacción molécula-metal. La energía de adsorción se eleva hasta 12.7 eV, pero esto se debe principalmente a la interacción vdW considerada entre la molécula y el metal (8.3 eV) y, en menor grado debido a la interacción con las moléculas adyacentes (2.1 eV). La estabilidad correspondiente a la posición de adsorción *bridge* decrece en comparación con las posiciones *hcp* (supercelda c42), o incluso se hace más pequeña que los dos casos 3-fold (supercelda c56). Sin embargo, si quitamos la contribución vdW de la energía de adsorción GGA+vdW, valores entre paréntesis en la figura 5.2, recuperamos la jerarquía energética que para funcionales de XC puros: primero *bridge* seguido por *hcp* y finalmente *fcc*.

Esto sugiere una sobreestimación de las energías de vdW debido al simple esquema seguido aquí. De hecho, un estudio reciente [154] analiza el esquema vdW semi-

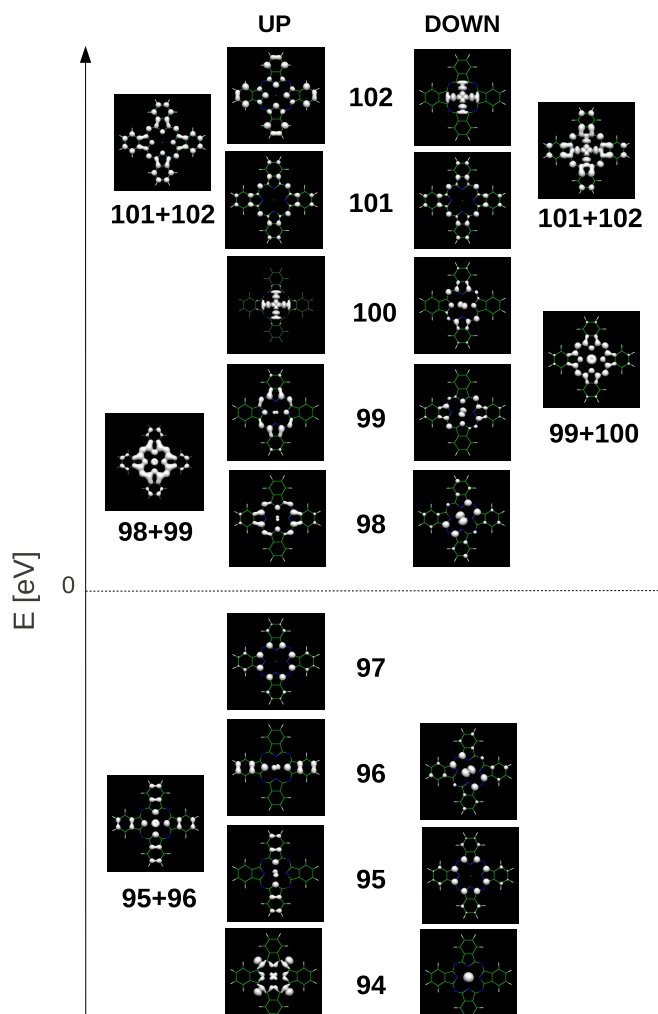


Figura 5.6: Representación de la densidad electrónica del CoPc aislado para el funcional de XC GGA+vdW+U. Se han dibujado ambas proyecciones de espín, *up* y *down*, para estados por debajo y por encima del nivel de Fermi.

empírico en el cual se justifica esta sobreestimación debido a que no se tiene en cuenta ningún tipo de apantallamiento en las interacciones de vdW entre la molécula y los planos más internos del metal. Aunque esta aproximación falla en el cálculo de los valores de las energías su inclusión se hace necesaria para reproducir las distorsiones moleculares.

En la figura 5.7(a) se pueden ver las geometrías relajadas correspondientes a las posiciones de adsorción del átomo de Co en *bridge* y *hcp*. No se muestra la configuración *fcc* debido a la similitud que guarda con la *hcp* tras invertir especularmente sobre el plano *y* en la figura. En todos los casos, el enlace del átomo de Co con la super-

XC/celda	Co site	E_{ads}	z_{Co}	z_{L_x}	z_{L_y}	Simetría
LDA	<i>bridge</i>	10.74	2.26	-0.14/-0.14	-0.13/-0.13	C4
c42	<i>hcp</i>	10.67	2.26	-0.13/-0.13	-0.15/-0.10	C4
	<i>fcc</i>	10.55	2.25	-0.11/-0.11	-0.09/-0.13	C4
GGA	<i>bridge</i>	2.46	2.76	0.19/0.17	0.15/ 0.14	C4
c42	<i>hcp</i>	2.43	2.77	0.10/0.09	0.28/ 0.16	C4
	<i>fcc</i>	2.43	2.75	0.11/0.14	0.14/ 0.26	C4
GGA	<i>bridge</i>	12.74 (2.27)	2.62	0.17/ 0.14	-0.05/-0.04	C2
+vdW	<i>hcp</i>	12.74 (2.21)	2.60	-0.04/-0.09	0.27/ 0.00	plano
c42	<i>fcc</i>	12.71 (2.21)	2.59	-0.05/ 0.01	0.00/ 0.31	plano
GGA	<i>bridge</i>	14.40 (2.42)	2.71	0.13/ 0.11	-0.06/-0.01	
+vdW	<i>hcp</i>	14.49 (2.33)	2.60	-0.12/-0.27	0.32/ 0.17	
c56	<i>fcc</i>	14.46 (2.20)	2.54	-0.20/-0.23	0.16/ 0.39	

Tabla 5.2: Energías de adsorción, E_{ads} , y alturas del átomo de Co, z_{Co} , y de los anillos de benceno, $z_{L_{x/y}}$, con respecto al valor medio del primer plano de Cu y el Co, respectivamente, para las diferentes aproximaciones y modelos de adsorción considerados en este trabajo. Todas las energías se dan en eV y las distancias en Å. Para GGA+vdW, los valores entre paréntesis representan la contribución pura GGA a las energías de adsorción.

ficie metálica provoca un alejamiento de los átomos de N respecto a la superficie de aproximadamente 0.1 Å. Sin embargo, la distorsión de los Pc varía considerablemente según la aproximación que usemos. En la parte (b) de la figura se puede ver en detalle la altura a lo largo de los ejes de la molécula $L_{x/y}$ para la supercelda c42 y para los tres funcionales XC usados. Para LDA todos los anillos de benceno serán atraídos por la superficie y estarán aproximadamente a la misma altura, ~ -0.1 Å, por debajo del átomo de Co. Por tanto, y a pesar de que la molécula está bastante distorsionada, esencialmente conserva su simetría original C4. La interacción Pc-metal es mucho más débil cuando se usa la aproximación GGA y el átomo de Co siempre se encuentra por debajo de los demás átomos de la molécula. En este caso, sí que se pueden ver marcadas diferencias entre ambas posiciones de adsorción; mientras que la adsorción en *bridge* se mantiene la simetría C4, para el caso *hcp* podemos ver que el eje L_x se acerca a la superficie conservando el plano de simetría especular no siendo así para el eje L_y que se encuentra ligeramente inclinado. Se puede observar esta inclinación fijándose en los puntos verdes de la figura 5.7 que representan las ramas positiva y negativa a derecha e izquierda, respectivamente. La positiva se sitúa aproximadamente 0.1 Å por encima de la negativa. Para la aproximación GGA+vdW se tiene un caso intermedio entre LDA y GGA, pero, sorprendentemente, se producen mayores distorsiones en la

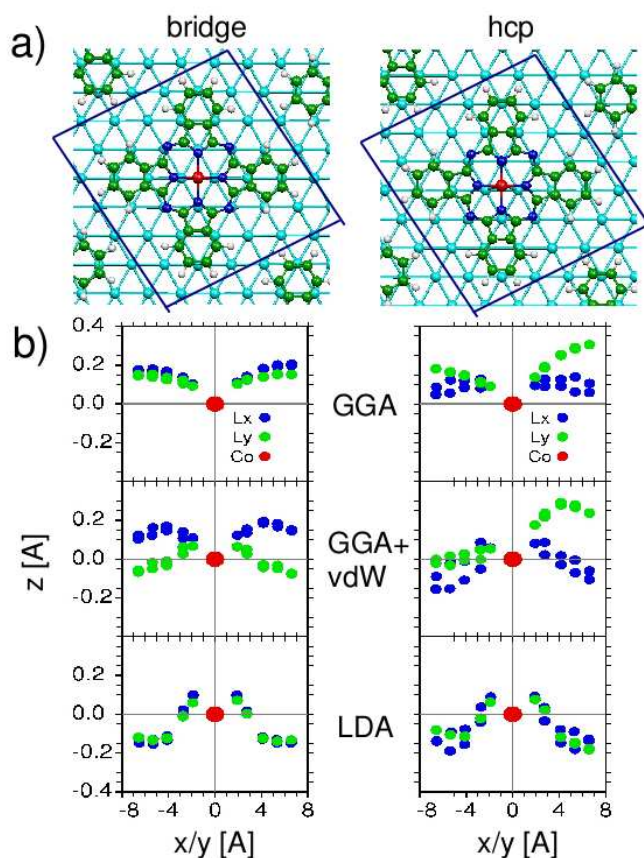


Figura 5.7: (a) Vista superior del modelo empleado para la adsorción de CoPc en las posiciones *bridge* y *hcp* obtenidas para GGA+vdW para la celda c42 representada por rectángulos azules. (b) Distancias medias perpendiculares de los átomos de Co (punto rojo) respecto al primer plano de Cu y distancias de los átomos de C y los tres átomos de N a lo largo de los dos ejes de la molécula, L_x (puntos azules) y L_y (puntos verdes). Se han representado los resultados para los tres funcionales XC usados en este trabajo.

molécula. En la configuración *bridge* la simetría C_4 se reduce claramente a C_2 , con el eje L_x similar al caso GGA pero con L_y 0.2 Å por debajo. En el caso *hcp* será el eje L_x el que se aproxima más a la superficie, mientras que L_y sufre una inclinación más pronunciada conduciendo a la molécula a una corrugación total de 0.5 Å. En principio, el efecto de incrementar el tamaño de la supercelda al caso c56 únicamente produce una reducción de la interacción intermolecular favoreciendo la adsorción de la molécula. Como se puede ver en la tabla 5.2 la energías correspondientes a la celda c56 muestran una energía de adsorción mayor. La estructura encontrada en *bridge* cambia levemente respecto a la c42 pero en la posición *hollow* la inclinación del eje aumenta.

En resumen, LDA proporciona un fuerte enlace entre la molécula de CoPc y la

superficie metálica con los ejes situados por debajo del átomo de Co; la simetría $C4$ se mantiene para el caso *bridge* y los casos 3-fold. Por el contrario, GGA proporciona un enlace más débil con los anillos de benceno por encima del átomo de Co; en la posición *bridge* la molécula exhibe principalmente simetría 4-fold pero en las posiciones *hollow*, sorprendentemente, el impacto en la simetría es grande. Las correcciones de tipo vdW al caso GGA provocan grandes distorsiones en la molécula tales que la simetría se reduce a $C2$ (adsorción en *bridge*) o incluso a un plano especular (adsorción en *hcp* y *fcc*).

5.4.2. Estructura electrónica

El mecanismo de enlace entre la molécula de CoPc y el metal puede ser explicado tras observar con detenimiento la densidad de estados (DOS) proyectada sobre los orbitales moleculares (MOs) de la molécula –véase 5.2.X. En la figura 5.8 mostramos la MO PDOS para la molécula aislada –sin polarización en espín– así como para la adsorción en posición *bridge* para los diferentes funcionales XC usados. Los PDOS para *fcc* y *hcp* son muy similares, por lo que no los representamos. Debido a que para el caso aislado los picos correspondientes a los MO para LDA, GGA y GGA+vdW no cambian apenas –véase 5.3.gas–, se han mostrado únicamente los correspondientes al funcional GGA. Para la molécula aislada, el MO asociado con el estado del Co-*d* está ocupado por un solo electrón (SOMO) y se refleja como un pico prominente al nivel de Fermi. Este pico es el responsable del desdoblamiento de canje que causa que la molécula aislada presente una polarización de espín neta (véase 5.2). Como se podría esperar dada la altura del átomo de Co y por las energías de adsorción vistas en la tabla 5.2, la anchura es mayor para LDA y menor para GGA; esto es, a mayor interacción molécula-metal mayor el ensanchamiento. Además, la transferencia de carga que se produce del metal a la molécula de CoPc produce un desplazamiento de alrededor de 1 eV para los MOs hacia valores más elevados de energía de ligadura (más internos). Como resultado, el estado Co-*d* prácticamente se llena desplazándose del nivel de Fermi y por tanto convirtiéndose en el HOMO. Esta es la causa de la ausencia de polarización de espín. El estado HOMO-1, que consiste en enlaces π entre carbonos adyacentes, también experimenta un considerable ensanchamiento y por tanto también contribuye al enlace entre la molécula y la superficie. La diferencia más importante entre los diferentes funcionales XC se observa para el estado LUMO que bajo LDA sufre un gran desplazamiento y parece un SOMO.

En la parte derecha de la figura 5.2 se muestran la DOS proyectada sobre el primer plano de Cu para el sistema adsorbido y la superficie limpia. Estos cálculos se han realizado asumiendo una superficie semi-infinita y calculando la función de Green proyectada en la superficie según se ha explicado en 5.X. Se puede ver en la figura que el estado de superficie para el Cu(111) aparece alrededor de -400 meV tanto para

LDA como para GGA –sólo se muestran PDOS para este último, lo cual está en acuerdo con el valor experimental de $-X$ meV. Destacamos que para poder obtener el onset del estado de superficie bien definido ha sido preciso utilizar hasta 7000 puntos \mathbf{k} . La adsorción de CoPc produce algunos cambios en la dispersión; para interacciones débiles (GGA y GGA+vdW) el estado de superficie se desplaza hacia valores de energías más altas debido a la transferencia de carga a la molécula tal que la superficie quedará vacía. Para LDA el estado de superficie queda localizado mediante un pico en el espectro.

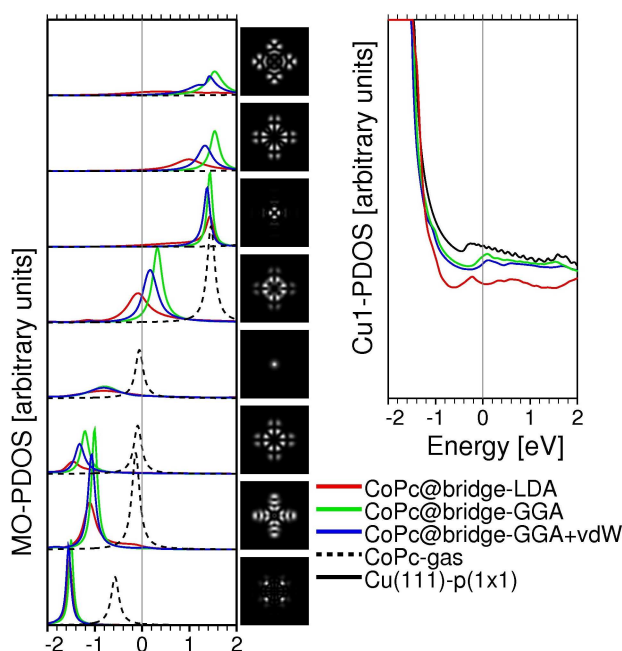


Figura 5.8: Izquierda: DOS proyectada sobre los MOs de la molécula aislada (líneas discontinuas) y para geometrías de adsorción en *bridge* en las celdas $c42$ para las diferentes aproximaciones empleadas (líneas continuas coloreadas). mapas de LDOS (vista superior) para cada MO mostrado a su derecha. Derecha: DOS proyectados sobre la primera capa de átomos de Cu para la superficie limpia de Cu(111)- $p(1 \times 1)$ (línea continua negra) y para los mismos casos descritos a la derecha. Las energías están referidas al nivel de Fermi (Líneas grises verticales). Los PDOS han sido calculados para una superficie geométrica semi-infinita usando técnicas basadas en funciones de Green descritas en la Ref. [155]. Para la descripción del estado de superficie hemos empleado alrededor de 7,000 (170) puntos- k para la BZ del sistema 1×1 ($c42$).

5.4.3. Simulaciones STM

La figura 5.9 muestra dos imágenes topográficas de STM obtenidas para una molécula aislada de CoPc sobre una superficie de Cu(111) para las dos polaridades ± 1 V. Para el voltaje negativo se puede observar una zona brillante en el centro de los cuatro lóbu-

los de Pc (estados ocupados), mientras que para el voltaje positivo (estados vacíos), el átomo de Co aparece como un agujero rodeado por cuatro lóbulos brillantes. La inversión de contraste para el átomo de Co permanece para un rango amplio de voltajes y corrientes tunel y fue siempre reproducido en diferentes experimentos.

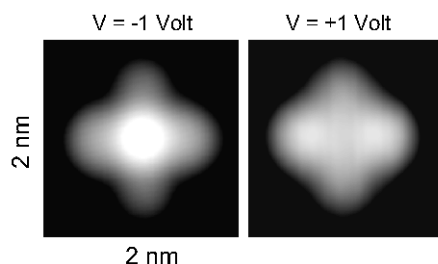


Figura 5.9: Imágenes de STM experimentales tomadas a 0.1 nm

Las imágenes de STM simuladas mediante LDA, GGA y GGA+vdW de la molécula cuando ha sido adsorbida en la superficie en posiciones *bridge* y *hcp* para los mismos voltajes que en se muestran en la figura 5.9 se pueden ver en la figura 5.10. Las imágenes obtenidas con GGA y GGA+vdW reproducen correctamente la inversión de contraste en el centro de la molécula. Su origen puede ser identificado a partir del estado *d* del Co. Como se puede ver en la figura 5.8, este orbital molecular, el cual está individualmente ocupado para el caso aislado, se encuentra desplazado alrededor de 1 eV hacia valores más negativos produciéndose la ocupación total del orbital. Las imágenes obtenidas mediante LDA, sobreestiman claramente la señal de Co para ambas polaridades, además las imágenes de los estados vacíos no reproducen las obtenidas experimentalmente. Esto quiere decir que la LDA no es un funcional apropiado de XC para describir este sistema. Hay que decir sin embargo que la aproximación LDA ha sido usada recientemente en un estudio teórico de este sistema [156], proporcionando valores para las energías de ligadura y las distancias de adsorción similares a los experimentales. Basándose en este trabajo, Heinrich *et al* [148] sólo consideraron LDA para el estudio de CoPc sobre Cu(111).

Centrando la atención al caso de las imágenes obtenidas mediante GGA, se puede ver la simetría *C4* del CoPc independientemente de cuál sea la posición de adsorción. En la figura 5.14 se muestra el perfil de línea a lo largo de los ejes $L_{x/y}$ de la molécula para los estados ocupados. En la parte izquierda se tienen las curvas experimentales y las dos siguientes las teóricas para las adsorciones *bridge* y *hcp*. Las líneas continuas representan el cálculo GGA+vdW y las discontinuas GGA.

5.5. 2 ML

En la parte izquierda de la figura 5.12 se muestran las dos capas adsorbidas de moléculas de CoPc etiquetadas con 1, las correspondientes a la primera capa, y con 2 las adsorbidas inmediatamente encima (2ML). Más en detalle, en las figuras de STM de la derecha, se pueden apreciar dos modos de adsorción de la segunda capa (2). La primera, para voltajes negativos (-1.5 eV), muestra ocho lóbulos externos, ocho internos y en el centro una parte poco brillante, mientras que para voltajes positivos se pueden distinguir 8 lóbulos brillantes y una protusión central brillante.

Según estas imágenes se considera que existen dos posibles modos de adsorción de la molécula sobre una primera ML. La primera se denominará “*hollow site*”, en la que el centro de la molécula se encuentra directamente sobre la superficie de Cu(111) que queda libre entre cada cuatro moléculas de CoPc de la primera ML. Cada una de las ramas de la molécula superior se encuentra sobre una rama de una molécula distinta de la primera ML y está rotada 30° respecto al eje x . El segundo modo de adsorción, “*top site*”, se produce directamente encima de cada molécula de la 1 ML. En este trabajo se han considerado tres posibles sitios de adsorción en *top* que denominaremos t1, t2

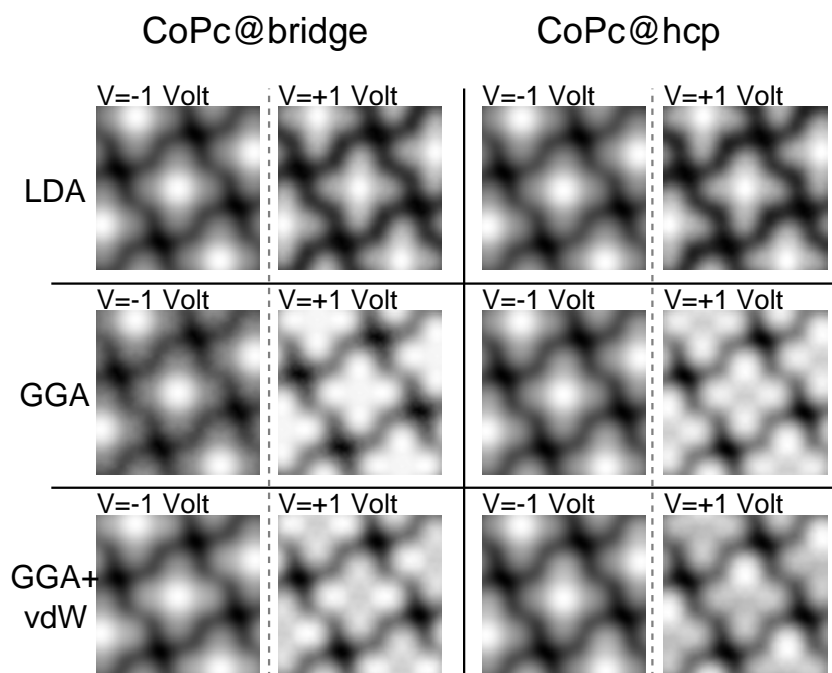


Figura 5.10: Imágenes teóricas de STM obtenidas a ± 1 V para la adsorción de CoPc sobre Cu(111) en posiciones *bridge* y *hcp* empleando una punta de Pt(100). El tamaño de las imágenes es de $1.5 \times 1.5 \text{ nm}^2$. Las simulaciones se han realizado con LDA, GGA y GGA+vdW empleando la supercelda c42 en todos los casos.

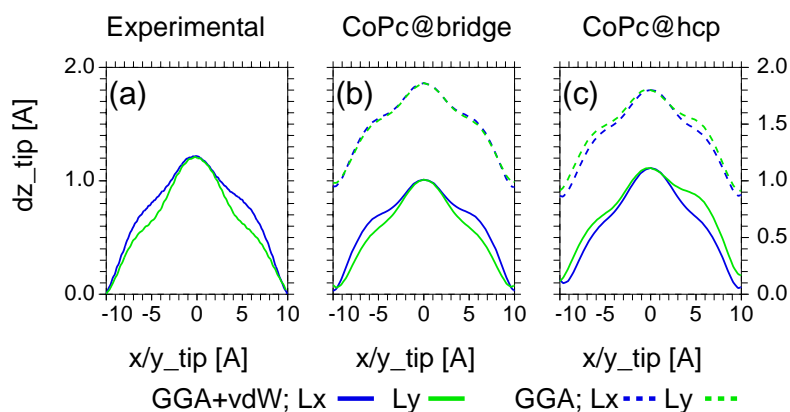


Figura 5.11: Perfil de línea a lo largo de los ejes $L_{x/y}$ de la molécula de CoPc. (a) experimento, (b) y (c) simulaciones correspondientes a la adsorción en *bridge* y *hcp*, respectivamente. Sólo se muestran los casos GGA y GGA+vdW. Los perfiles obtenidos mediante GGA se han desplazado 1 Å para mayor claridad. Las condiciones tunel para obtener los perfiles son $V = -1$ V e $I = 0.1$ nA.

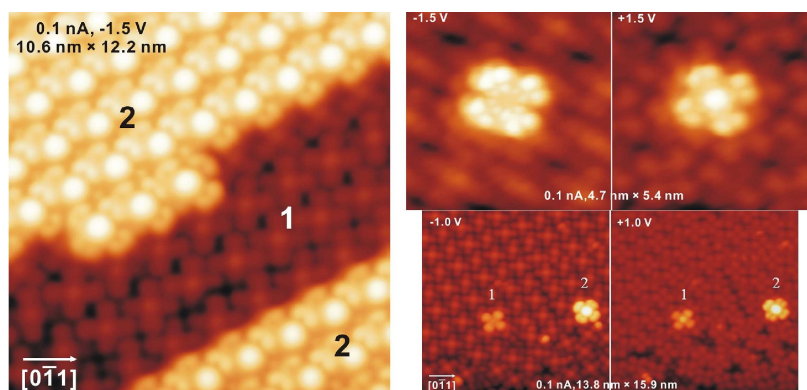


Figura 5.12: **Izquierda:** Imágenes experimentales de la adsorción de una 2ML (número 2 en la figura) de CoPc sobre la 1ML (número 1 en la figura); **Inferior derecha:** (1) adsorción en posición *hollow* y (2) adsorción en *top*; **Superior derecha:** Ampliación de los dos tipos de adsorción mencionados.

y t3.

5.5.1. Geometría de adsorción

En la tabla 5.3 se muestran para los dos tipos de funcionales de energía de XC las diferencias en energía entre la configuración más estable y las restante (columna 1), así como las distancias medias entre el átomo de Co de la molécula de CoPc superior y los vecinos más próximos inmediatamente debajo. También se puede ver en la última

columna las distancias medias entre cada una de las cuatro ramas de la molécula superior e inferior.

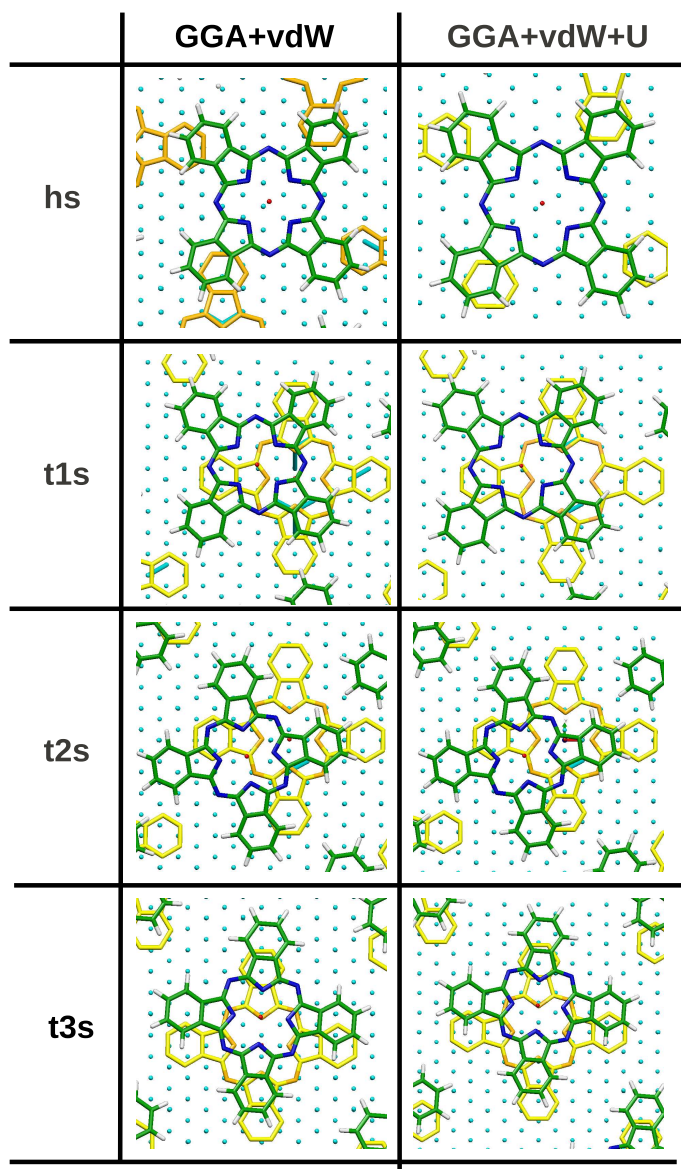


Figura 5.13: Configuraciones relajadas de la molécula de CoPc adsorbidas en las cuatro posiciones estudiadas en este trabajo. En la primera columna se muestran las correspondientes al funcional de XC, GGA+vdW y en la segunda las de GGA+vdW+U.

Para ambos funcionales de XC, la estructura más estable corresponde con la adsorción *t2*. Las diferencias en energía entre las distintas posiciones de adsorción para

ambos funcionales es similar, salvo para el caso GGA+vdW+U en *hollow* que hay una diferencia de 1.5 eV. En cuanto a los valores de las distancias entre el Co superior y los átomos inmediatamente debajo, no se aprecian diferencias significativas entre ambos grupos, salvo para el caso *t1* en el las distancia se incrementa en 0.6Å para GGA+vdW+U respecto a GGA+vdW.

XC/celda	Co site	ΔE	$d_{Co}^{2ML}-C$	rama-rama
GGA+	<i>hollow</i>	0.595	–	3.27/3.34/3.29/3.29
vdW	<i>top1</i>	0.227	2.97	–
c42	<i>top2</i>	0.000	3.39	–
	<i>top3</i>	0.036	3.46	–
GGA+	<i>hollow</i>	1.423	–	3.31/3.35/3.21/3.24
vdW+	<i>top1</i>	0.269	3.34	–
U	<i>top2</i>	0.000	3.40	–
c42	<i>top3</i>	0.005	3.37	–

Tabla 5.3: Diferencias energéticas entre las diferentes posiciones de adsorción para cada funcional de XC, y distancias del átomo de Co, d_{Co} a los átomos inmediatamente inferiores, para las diferentes aproximaciones y modelos de adsorción considerados en este trabajo. Todas las energías se dan en eV y las distancias en Å.

En la figura 5.13 se muestran esquemáticamente los resultados de adsorción de la molécula de CoPc en la cuatro posiciones *hollow*, *top1*–3 para ambos funcionales de XC utilizados. Como se ve en la figura 5.13 en las posiciones *t1*–2 el átomo de Co se encuentra directamente encima de uno de los átomos de C de la molécula inferior. Por el contrario para la adsorción *t3* el Co está adsorbido sobre un átomo de N. Para las posiciones *hollow* cada rama de la molécula superior está encima de una rama de cuatro moléculas distintas de la 1ML.

5.5.2. Estructura electrónica

Simulaciones STM:

Tersoff-Hamman images for all geometries

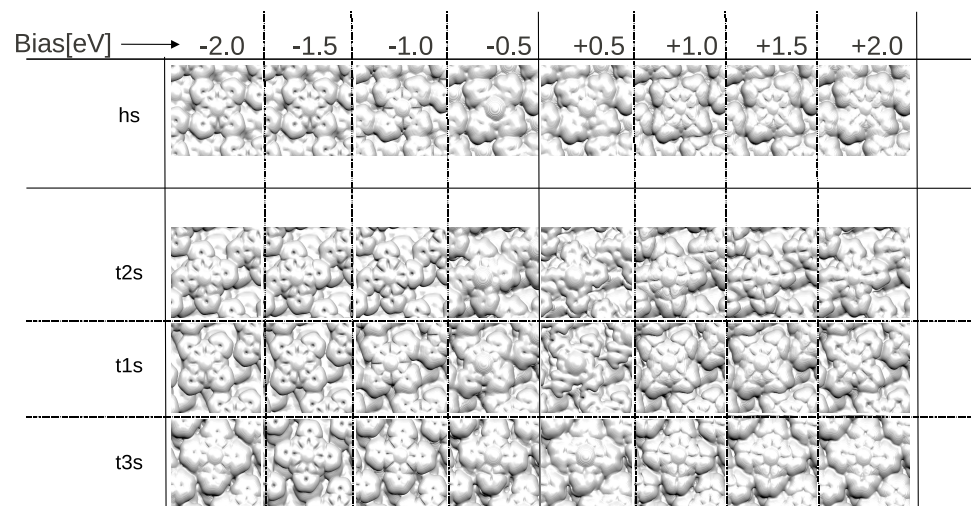


Figura 5.14: Imágenes Tersoff-Hamman de todas las configuraciones para voltajes comprendidos entre -2 V y +2 V.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis se ha usado la teoría del funcional de la densidad para estudiar diferentes propiedades de NPs de Au cubiertas con tioles, así como la adsorción de CoPc sobre una superficie de Cu(111) para una y dos monocapas.

Hemos implementado el acoplo SO en la interfase GREEN-SIESTA bajo la aproximación del PP. Para ello se han hecho uso de los PPs totalmente relativistas usando las soluciones radiales de la ecuación de Dirac. A partir de estos PPs se ha formado un operador totalmente separable siguiendo el esquema propuesto por Kleinman y Bylander. Posteriormente se ha extraído de este operador la interacción SO sin más que restarle la contribución SR siguiendo el formalismo de Hemstreet. Tras realizar la implementación, la hemos testado en diferentes sistemas cuya influencia del acoplo SO en sus propiedades es significativa como los desdoblamientos SO en átomos aislados de Au, Ag, Cu y C, o en las bandas del Au y del Pt *bulk*. Se han obtenido los desdoblamientos que se producen en el punto Γ de la zona de Brillouin debido a la inclusión del término SO en algunos semiconductores: AlSb, AlAs, GaAs, GaSb, Ge y Si. También se ha obtenido el estado de superficie del Au(111). Un resultado importante de la implementación es la posibilidad de calcular la MAE en sistemas magnéticos, ya sean moléculas o sistemas sólidos, prediciendo por tanto cuáles serán los ejes fáciles y difíciles de magnetización.

Se ha hecho un estudio exhaustivo de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de NPs de Au en función del recubrimiento con tioles N_{th} . La estructura final de estas NPs no ha sido obtenida, si bien se han conseguido estructuras metaestables para cada uno de los recubrimientos tras realizar un análisis estadístico para cada N_{th} mediante la técnica de *simulated annealing*. Podemos decir que se han determinado los factores cruciales que determinan su estabilidad: reconstrucción del *core*, formación de *staples* y transferencia de carga entre diferentes regiones de la NP. En función de la reconstrucción del *core* y la estabilidad hemos dividido las NPs en tres grupos: esféricas ($N_{th} < 12$ y $25 \leq N_{th} \leq 32$), tubulares ($13 \leq N_{th} \leq 19$) e icosaédricas

($20 \leq N_{th} \leq 24$). A su vez, para cada uno de estos tres grupos se ha hecho una distinción según el modo en el que los tioles se enlazan a la superficie de la NP: *bridge*, *mixed* y *motifs*. El análisis de las poblaciones Mulliken muestra que son los átomos de Au superficiales los que ceden parte de su carga a los tioles, provocando un incremento en el número de huecos en el *core* de la NP. Para intentar obtener el posible comportamiento magnético medido experimentalmente hemos realizados cálculos LSDA para todas las estructura, si bien únicamente las que poseen un número impar de electrones son las que revelan cierta polarización de espín. El valor de ésta polarización varía para un mismo N_{th} , no siendo el mayor valor el que corresponde con la NP más estable para es recubrimiento. Se puede concluir, por tanto, que dichas NPs presentan caracter ferromagnético.

Se ha realizado un estudio de la adsorción de una primera capa de CoPc sobre una superficie de Cu(111) en las posiciones *bridge*, *hcp* y *fcc*. Las aproximaciones usadas para los funcionales de canje y correlación han sido LDA, GGA y GGA+vdW. La corrección vdW entre la molécula y el metal se hizo necesaria para justificar la reducción de la simetría $C4$ a $C2$ que sufre el CoPc al adsorberse sobre la superficie de Cu(111). La implementación de la interacción de vdW se ha hecho en SIESTA bajo el esquema propuesto por Ortmann. La pérdida de simetría observada justifica las imágenes de STM experimentales. En cuanto a la adsorción de la segunda capa se han considerado cuatro posiciones de adsorción diferentes: *hollow* y tres distintas en *top*. Una descripción correcta de la estructura electrónica y magnética del CoPc en la segunda capa requiere el uso de la aproximación U. De este modo hemos podido caracterizar satisfactoriamente los dos estados de conducción que presentan estas moléculas.

Apéndice A

Separación de variables en la ecuación radial de Dirac

Cuando se pretende estudiar sistemas compuestos por átomos pesados, puede ser necesario construir los PPs a partir de un potencial atómico obtenido relativísticamente. Para ello será necesario extender el modo de generar los PPs no relativistas [34] a otro en el que la ecuación de Dirac se tome como punto de partida en lugar de la ecuación de Schrödinger [47, 48]. La ecuación radial de Dirac se puede separar en un conjunto de dos ecuaciones radiales acopladas [3]:

$$\begin{aligned}\frac{dF_i(r)}{dr} - \frac{\kappa}{r}F_i(r) + \alpha[\epsilon_i - V(r)]G_i(r) &= 0, \\ \frac{dG_i(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r}G_i(r) - \alpha\left[\frac{2}{\alpha^2} + \epsilon_i - V(r)\right]F_i(r) &= 0.\end{aligned}\tag{A.1}$$

donde G_i y F_i representan las componentes radiales positivas y negativas de la función de onda de Dirac, respectivamente. Repitiendo el argumento de Kleinmann [47] y Bachelet y Schlüter [48] será posible sustituir las ecuaciones anteriores para los electrones de valencia fuera de la región del core por una ecuación de tipo Schrödinger para la componente positiva $G(r)$ para una configuración atómica dada ν :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\kappa(\kappa+1)}{2r^2} + V^\nu(r) \right\} G_\kappa(r) = \epsilon G_\kappa(r).\tag{A.2}$$

Esta sustitución será correcta hasta orden α^2 . Un punto importante a tener en cuenta para G y F es la condición de normalización para la función de onda radial total:

$$\int_0^\infty [|G(r)|^2 + |F(r)|^2] dr = 1 \longrightarrow \int_0^\infty |G(r)|^2 dr \approx 1 - \alpha^2 \approx 1\tag{A.3}$$

donde se admite un error adicional de α^2 al imponer esta condición para $G(r)$ [48].

Para cada l tendremos que resolver la ecuación A.2 para los dos valores de J , $l + 1/2$

y $l - 1/2$, relacionados estos dos últimos mediante κ según la relación:

$$\kappa = \begin{cases} J + 1/2 & = l & \kappa > 0 \\ -(J + 1/2) & = -(l + 1) & \kappa < 0 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Obtendremos un conjunto de autovalores y autofunciones $\{\epsilon_{lJ_{\pm}}, G_{lJ_{\pm}}(r)\}$ además de un potencial autoconsistente $V^{\nu}(r)$. Una vez que se dispone de todas estas cantidades se puede seguir cualquiera de los esquemas disponibles para generar los PPs [34, 37, 39, 38] y obtener las funciones $V_{lJ_{\pm}}^{ps}(r)$. También se obtendrán las pWF de onda radiales $R_{lJ_{\pm}}^{ps}(r)$ según las prescripciones dadas por cada autor, y se podrá formar a su vez la función de onda total relativista $\Psi_{lJ_{\pm}}^{ps}(\mathbf{r}) = R_{lJ_{\pm}}^{ps}(r) \Phi_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}}(\theta, \phi)$, donde las funciones angulares $\Phi_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}}(\theta, \phi)$ son los espinores esféricos definidos en el apartado 3.2.1.

Apéndice B

Cálculo explícito de los elementos de matriz SO

En este apéndice voy a deducir los términos necesarios para la obtención de la energía SO, a saber, los elementos de matriz no-locales $V_{\mu\nu}^{NL,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_I)$ y los correspondientes a la parte escalar-relativista $V_{\mu\nu}^{SR,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_I)$.

Con el objeto de que las ecuaciones finales sean lo más claras posibles, usaré una notación abreviada para designar los valores del momento angular total J . Como se ha visto en el capítulo 3, para cada valor de l existen dos posibles valores de J , $l + 1/2$ y $l - 1/2$; omitiremos la dependencia en l y designaremos los números cuánticos lJ por J_+ y J_- respectivamente.

B.1. Parte no-local

Para dos orbitales cualesquiera $\phi_\mu(\mathbf{r})$ y $\phi_\nu(\mathbf{r})$ un elemento de matriz para \hat{V}_{nl} vendrá dado por la ecuación 3.34:

$$V_{\mu\nu}^{NL,\sigma\sigma'} = \langle \phi_\mu | \hat{V}^{NL} | \phi_\nu \rangle = \sum_{lJm_J} \langle \phi_\mu | \chi_J^{KB} \rangle E_J^{KB} \langle \chi_J^{KB} | \phi_\nu \rangle = \sum_{lJm_J} (\chi_J^{KB,\mu\sigma})^* E_J^{KB} \chi_J^{KB,\nu\sigma'} \quad (\text{B.1})$$

Donde los kets $|\chi_J^{KB}\rangle$ y energías E_J^{KB} han sido ya definidos en el apartado 3.3.1. Las integrales a dos centros, $\chi_J^{KB,\mu\sigma}$ pueden escribirse en términos de los armónicos esféricos sin más que hacer uso de los coeficientes CG definidos mediante la ecuación 3.13:

$$\begin{aligned} \chi_J^{KB,\mu\uparrow} &= A_{J_\pm m_{J_\pm}}^\pm \chi_{l,m_J \pm 1/2}^{KB,\mu} \\ \chi_J^{KB,\mu\downarrow} &= B_{J_\pm m_{J_\pm}}^\mp \chi_{l,m_J \pm 1/2}^{KB,\mu} \delta_{\sigma,\downarrow} \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \chi_{l,m_J \pm 1/2}^{KB,\mu} &= \langle \phi_\mu | \delta V_{J_\pm} R_{J_\pm}; l, m_J \pm 1/2 \rangle \\ \chi_{l,m_J \pm 1/2}^{KB,\nu} &= \langle \phi_\nu | \delta V_{J_\pm} R_{J_\pm}; l, m_J \pm 1/2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Las constantes $A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}}$ y $B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}}$ son los coeficientes CG dados por:

$$\begin{aligned} A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} &= C^l(m \uparrow; J_{\pm}m_{J_{\pm}}) = \sqrt{(l \pm m_J + 1/2)/2l + 1} \\ B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} &= C^l(m \downarrow; J_{\pm}m_{J_{\pm}}) = \pm \sqrt{(l \mp m_J + 1/2)/2l + 1} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

SIESTA implementa los armónicos esféricos asumiendo que son funciones reales obtenidos como combinación lineal de los armónicos esféricos complejos. Como ejemplo se puede escribir la forma que tienen los armónicos esféricos para $l=1$:

i) Para $l = 1$ y $m = 1$

$$\begin{cases} Y_1^{-1}(\theta, \phi) = 1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{-i\phi} \\ Y_1^1(\theta, \phi) = -1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{i\phi} \end{cases} \implies Y_{1,1}(\theta, \phi) = -\sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \phi \quad (\text{B.4})$$

ii) Para $l = 1$ y $m = -1$

$$\begin{cases} Y_1^{-1}(\theta, \phi) = 1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{-i\phi} \\ Y_1^1(\theta, \phi) = -1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{i\phi} \end{cases} \implies Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \sin \phi \quad (\text{B.5})$$

De forma general, designaremos por $|l, M\rangle$ la representación real y por $|l, m\rangle$ la compleja. La matriz U_{mM} que transforma ambas bases viene dada por:

$$U_{mM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & (-1)^{|m|} \\ i & -i(-1)^{|m|} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

que nos proporciona el cambio deseado

$$\begin{aligned} |l, \pm m\rangle &= \frac{(\pm 1)^{|m|}}{\sqrt{2}} \left[|l, M\rangle \mp i |l, -M\rangle \right] \text{ con } M > 0 \\ |l, m = 0\rangle &= |l, M = 0\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Haciendo uso de B.7 en B.2 tenemos:

$$\chi_{Jm_J \pm 1/2}^{KB, \mu} = \begin{cases} 1/\sqrt{2} & [S_{J,M}^{\mu} - i S_{J,-M}^{\mu}] \quad \text{si } m > 0, \\ (-1)^{|M|}/\sqrt{2} & [S_{J,M}^{\mu} + i S_{J,-M}^{\mu}] \quad \text{si } m < 0 \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

donde $S_{J,\pm M}^{\mu}$, $S_{J,\pm M}^{\nu}$ serán números reales y corresponden al valor de las integrales a dos centros $\langle \phi_{\mu} | \chi_J^{KB} \rangle$.

Las expresiones explícitas para los elementos de matriz $V^{NL, \sigma \sigma'}$ serán entonces:

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{NL, \uparrow\uparrow} &= \sum_{lJm_J} A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} (\chi_{Jm_J-1/2}^{\mu})^* E_J^{KB} A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} \chi_{Jm_J-1/2}^{\nu} \\ V_{\mu\nu}^{NL, \downarrow\downarrow} &= \sum_{lJm_J} B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} (\chi_{Jm_J+1/2}^{\mu})^* E_J^{KB} B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} \chi_{Jm_J+1/2}^{\nu} \\ V_{\mu\nu}^{NL, \uparrow\downarrow} &= \sum_{lJm_J} A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} (\chi_{Jm_J-1/2}^{\mu})^* E_J^{KB} B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} \chi_{Jm_J+1/2}^{\nu} \\ V_{\mu\nu}^{NL, \downarrow\uparrow} &= \sum_{lJm_J} B_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} (\chi_{Jm_J+1/2}^{\mu})^* E_J^{KB} A_{J_{\pm}m_{J_{\pm}}} \chi_{Jm_J-1/2}^{\nu} \end{aligned}$$

B.2. Parte escalar relativista

Como ya se ha comentado en el capítulo 3, es posible separar \hat{V}_I^{ps} en dos contribuciones, una SR y la otra SO:

$$\hat{V}^{SR}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left[|v_{lm}^{SR}(\mathbf{r})\rangle \langle v_{lm}^{SR}(\mathbf{r})| \right] \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{V}^{SO}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left[\frac{1}{4}l(l+1) - \frac{1}{2}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right] |v_{lm}^{SO}\rangle \langle v_{lm}^{SO}| + \sum_{lm} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left[|v_{lm}^{SR}\rangle \langle v_{lm}^{SO}| + |v_{lm}^{SO}\rangle \langle v_{lm}^{SR}| \right] \quad (\text{B.10})$$

La demostración de la equivalencia entre esta expresión y su equivalente 3.16 es larga y tediosa. Baste comentar que para su deducción se emplearán los coeficientes CG junto con el hecho de que J y m_J son buenos números cuánticos para el operador LS como se muestra en la ecuación 3.12 del capítulo 3.

En nuestro caso, hemos implementado la ecuación 3.16, por lo que para obtener la contribución puramente SO restaremos la contribución SR que se puede obtener como detalle a continuación. Explícitamente, los elementos de matriz de la parte SR para dos orbitales μ y ν , $V_{\mu\nu}^{SR,\sigma\sigma'}$, viene representados por

$$V_{\mu\nu}^{SR,\sigma\sigma'} = \sum_{lm} \left[f_a(l) E_{J_+}^{KB}(S_{J_+}^\mu)^* S_{J_+}^\nu + f_b(l) E_{J_-}^{KB}(S_{J_-}^\mu)^* S_{J_-}^\nu + f_c(l) \sqrt{E_{J_+}^{KB} E_{J_-}^{KB}} [(S_{J_+}^\mu)^* S_{J_-}^\nu + (S_{J_-}^\mu)^* S_{J_+}^\nu] \right] \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{B.11})$$

Donde las funciones $f(l)$ se han obtenido al hacer el producto del ket $|v_l^{SR}\rangle$ por el bra $\langle v_l^{SR}|$ (ver ecuación 3.21) y reorganizar los coeficientes dependientes del momento angular l :

$$f_a(l) = \frac{(l+1)^2}{(2l+1)^2}; \quad f_b(l) = \frac{l^2}{(2l+1)^2}; \quad f_c(l) = \frac{l(l+1)}{(2l+1)^2} \quad (\text{B.12})$$

Y es inmediato a partir de la ecuación anterior ver que sólo tendremos las partes diagonales para el término SR.

B.3. Fuerzas debidas al acoplo SO

Las fuerzas debidas a la interacción SO vienen dadas por ecuaciones similares a las vistas en el apartado 2.7 sin más que tener en cuenta el espín. Así pues, las fórmulas explícitas para cada una de los términos $\mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\sigma\sigma'}$ vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\uparrow\uparrow} = & 2Re \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \sum_{\alpha} A_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\uparrow})^* E_{\alpha}^{KB} A_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\uparrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\uparrow\uparrow} \\ & - 2Re \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha \in I} A_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\uparrow})^* E_{\alpha}^{KB} A_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\uparrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\uparrow\uparrow} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\downarrow\downarrow} &= 2Re \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \sum_{\alpha} B_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\downarrow})^* E_{\alpha}^{KB} B_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\downarrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\downarrow\downarrow} \\
&\quad - 2Re \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha \in I} B_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\downarrow})^* E_{\alpha}^{KB} B_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\downarrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\downarrow\downarrow} \\
\mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\uparrow\downarrow} &= 2Re \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \sum_{\alpha} A_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\uparrow})^* E_{\alpha}^{KB} B_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\downarrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\uparrow\downarrow} \\
&\quad - 2Re \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha \in I} A_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\uparrow})^* E_{\alpha}^{KB} B_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\downarrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\uparrow\downarrow} \\
\mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\downarrow\uparrow} &= 2Re \sum_{\mu} \sum_{\nu \in I} \sum_{\alpha} B_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\downarrow})^* E_{\alpha}^{KB} A_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\uparrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\downarrow\uparrow} \\
&\quad - 2Re \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha \in I} B_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{KB,\mu\downarrow})^* E_{\alpha}^{KB} A_{\alpha} \frac{d\chi_{\alpha}^{KB,\nu\uparrow}}{d\mathbf{R}_{\alpha\nu}} \rho_{\nu\mu}^{\downarrow\uparrow}
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Donde se han sustituido los subíndices $J_{\pm} m_{J_{\pm}}$ de los coeficientes de CG, A y B, así como los de los proyectores por α . La fuerza total sobre el átomo I debido al acoplo SO es:

$$\mathbf{F}_I^{SO} = \sum_{\sigma\sigma'} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{SO,\sigma\sigma'} \tag{B.14}$$

B.4. Algunas relaciones útiles

En este apartado escribiré algunas relaciones útiles entre los elementos de matriz del hamiltoniano y entre los elementos de matriz SO. En primer lugar como el hamiltoniano es hermítico, sus elementos de matriz satisfarán la relación:

$$h_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} = (h_{\nu\mu}^{\sigma'\sigma})^*. \tag{B.15}$$

Además, los todos sus elementos de matriz cumplen la propiedad hermítica por “cajas” (*spin box hermiticity*):

$$h_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} = (h_{\mu\nu}^{\sigma'\sigma})^* \tag{B.16}$$

excepto para la contribución SO, que será *spin box anti-hermitian*:

$$h_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'} = -(h_{\mu\nu}^{\sigma'\sigma})^*. \tag{B.17}$$

Bibliografía

- [1] R. Feynman. *Science*, **254**:1300, 1991.
- [2] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, **79**:361, 1926.
- [3] P. A. M. Dirac. *Proc. Roy. Soc.*, **123**:714, 1929.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**:B864, 1964.
- [5] W. Kohn and Sham. *Phys. Rev.*, **140**:A1133, 1965.
- [6] L. Fernández-Seivane, M. A. Oliveira, S. Sanvito, and J. Ferrer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**:7999, 2006.
- [7] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys. (Lipzig)*, **84**:457, 1927.
- [8] J. C. Slater. *Phys. Review*, **34**:1293, 1929.
- [9] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [10] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter*, **9**:767, 1997.
- [11] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London*, **A276**:238, 1963.
- [12] James C. Phillips and Leonard Kleinman. *Phys. Rev.*, **116**:287, 1959.
- [13] L. Kleinman and J. C. Phillips. *Phys. Rev.*, **118**:1153, 1960.
- [14] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **48**:13115, 1993.
- [15] M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne. *J. Phys. Cond. Matt.*, **14**:2717, 2002.
- [16] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**:2745, 2002.
- [17] T. Ozaki *et al.* www.openmx-square.org, 2000.

-
- [18] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **51**:2657, 1969.
- [19] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [20] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**:542, 1927.
- [21] E. Fermi. *Rend. Accad.*, **6**:602, 1927.
- [22] E. Fermi. *Z. Phys.*, **48**:73, 1928.
- [23] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45**:566, 1980.
- [24] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**:785, 1988.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865, 1996.
- [26] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:2544, 1999.
- [27] S. G. Louie, S. Froyen, and M. Cohen. *Phys. Rev. B*, **26**:1738, 1982.
- [28] Jeffrey C. Grossman, Michael Rohlfing, Lubos Mitas, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:472, 2001.
- [29] Erich Runge and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.*, **52**:997, 1984.
- [30] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **44**:943, 1991.
- [31] Malgorzata Wierzbowska, Daniel Sánchez Portal, and Stefano Sanvito. *Phys. Rev. B*, **70**:235209, 2004.
- [32] F. Ortmann and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **73**:205101, 2006.
- [33] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 80th Edition*. CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20):1494, 1979.
- [35] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **26**(8):4199, 1982.
- [36] G. P. Kerker. *J. Phys. C*, **13**:L189, 1980.
- [37] David Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **32**(12):8412, 1985.
- [38] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**:1993, 1991.
- [39] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **40**(5):2980, 1989.
- [40] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, **48**(20):1425, 1982.
- [41] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Frannery. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 1992.

- [42] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. *Science*, **220**:671, 1983.
- [43] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, Z. Teller, and Z. Teller. *J. Chem. Phys.*, **21**:1087, 1953.
- [44] M. Barysz and Y. Ishikawa. *Relativistic Methods for Chemists*. Springer, 2010.
- [45] J. Stöhr and H. C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer Series in Solid-State Sciences, 2006.
- [46] P. A. M. Dirac. *Principios de Mecánica Cuántica*. Ediciones Ariel, 1967.
- [47] Leonard Kleinman. *Phys. Rev. B*, **21**(6):2630, 1980.
- [48] Giovanni B. Bachelet and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **25**(4):2103, 1982.
- [49] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. *Phys. Rev. B*, **34**(4):2920, 1986.
- [50] Michael P. Surh, Ming-Fu Li, and Steven G. Louie. *Phys. Rev. B*, **43**:4286, 1991.
- [51] L. A. Hemstreet, C. Y. Fong, and J. S. Nelson. *Phys. Rev. B*, **47**(8):4238, 1993.
- [52] J. J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1967.
- [53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics Vol. I y II*. Wiley & sons, 1977.
- [54] A. Galindo and P. Pascual. *Quantum Mechanics I y II*. Springer-Verlag, 1989.
- [55] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C*, **5**:1629, 1972.
- [56] J. Kübler, K.-H. Höck, J. Sticht, and A. R. Williams. *J. Phys. F*, **18**:469, 1988.
- [57] C. Elsässer, M. Fähnle, E. H. Brandt, and M.C. Böhm. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**:2463, 1988.
- [58] A. D. Corso and A. M. Conte. *Phys. Rev. B*, **71**:115106, 2005.
- [59] V. Theileis and H. Bross. *Phys. Rev. B*, **62**:13338, 2000.
- [60] S. B. der Kellen and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **54**:11187, 1996.
- [61] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3419, 1996.
- [62] Alexander B. Shick and Oleg N. Mryasov. *Phys. Rev. B*, **67**:172407, 2003.
- [63] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyseé. *Phys. Rev. B*, **62**:6475, 2000.
- [64] J.-U. Thiele, L. Folks, M. L. Toney, and D. K. Weller. *J. Appl. Phys.*, **84**:5686, 1998.

- [65] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Market, J.-P. Kappler, and A. Rogalev. *Phys. Rev. B*, **62**:1157, 2000.
- [66] P. Kamp, A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesino, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dür, S.S. Dhesi, G. van der Laan, and A. Rogalev. *Phys. Rev. B*, **59**:1105, 1999.
- [67] Eduard Cremades, Joan Cano, Eliseo Ruiz, Gopalan Rajaraman, Constantinos J. Milios, and Euan K. Brechin. *Inor. Chem.*, **48**:8012, 2009.
- [68] P. V. Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **106**:7729, 2002.
- [69] Mier-Christine Daniel and Didier Astruc. *Chem. Rev.*, **104**:293, 2004.
- [70] Y. Xiao, F. Patolsky, E. Katz, J. F. Hainfeld, and I. Willner. *Science*, **299**:1877, 2003.
- [71] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. *Science*, **281**:1647, 1998.
- [72] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**:R167, 2003.
- [73] OV Salata. *Journal of Nanobiothechnology*, **2**:3, 2004.
- [74] S. D. Bader. *Rev. Mod. Phys.*, **78**:1, 2006.
- [75] P. Zhang and T. K. Sham. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:736, 2002.
- [76] R. Litrán, B. Sampedro, T. C. Rojas, M. Multigner, J. C. Sánchez-López, P. Crespo, and C. López-Cartes. *Phys. Rev. B*, **73**:054404, 2006.
- [77] T. A. Taton. *Trends. Biotechnol.*, **20**:277, 2002.
- [78] G. M. Whitesides. *Nature Biotechnology*, **21**:1161, 2003.
- [79] H. Hori, Y. Nakae, Y. Seino, T. Teranishi, M. Miyake, and M. Miyake. *Phys. Lett. A*, **263**:406, 1999.
- [80] H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, , M. Miyake, and Y. Yamamoto. *JMMM*, **226**:1910, 2001.
- [81] P. Zhang and T. K. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:245502, 2003.
- [82] H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake. *Phys. Rev. B*, **69**:174411, 2004.
- [83] P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, , and A. Fernández. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:087204, 2004.

- [84] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H Hori. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(11):116801, 2004.
- [85] M. A. García, J. de la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández, and A. Hernando. *Phys. Rev. B*, **72**:241403, 2005.
- [86] A. Hernando, P. Crespo, and M. A. García. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:057206, 2006.
- [87] A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Fernández, and S. Penadés. *Phys. Rev. B*, **74**:052403, 2006.
- [88] P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multignes, D. Alcántara, J. M. de La Fuente, S. Penadés, and A. Hernando. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:177203, 2006.
- [89] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, M. Anand, and C. B. Roberts. *Appl. Phys. Lett.*, **90**:213102, 2007.
- [90] Pablo D. Jadzinsky, Gillermo Calero, Christopher J. Ackerson, David A. Bushnell, and Roger D. Kornberg. *Science*, **318**:430, 2007.
- [91] E. Guerrero, M. A. Muñoz-Márquez, M. A. García, P. Crespo, E. Fernández Pinel, A. Hernando, and A. Fernández. *Nanotechnology*, **19**:175701, 2008.
- [92] José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, , and Teofilo Rojo. *Nano Lett.*, **8**:661, 2008.
- [93] S. N. Khanna and P. Jena. *Phys. Rev. Lett.*, **69**(11):1664, 1992.
- [94] H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(16):3264, 1999.
- [95] I.L. Garzón, C. Rovira, K. Michaelian, M.R. Beltraán, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M Soler. *Phys. Rev. Lett.*, **85**(24):5250, 2000.
- [96] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. Zhai, , and L. Wang. *J. Phys. Chem. A*, **107**:6168, 2003.
- [97] Hannu Häkkinen, Michael Walter, and Henrik Gronbeck. *J. Phys. Chem. B*, **110**:9927, 2006.
- [98] Henrik Grönbeck, Michael Walter, and Hannu Häkkinen. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**:10268, 2006.
- [99] B. Yoon, P. Koskinen, B. Hubber, O. Kostko, B. von Issendorff, H. Häkkinen, M. Moseler, and U. Landman. *Chem. Phys. Chem.*, **8**:157, 2007.

- [100] De en Jiang, Murilo L. Tiago, Weidong Luo, and Sheng Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:2777, 2008.
- [101] Jaakko Akola, Michael Walter, Robert L. Whetten, Hannu Häkkinen, and Henrik Gronbeck. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:3756, 2008.
- [102] Michael W. Heaven, Amala Dass, Peter S. White, Kennedy M. Holt, and Royce W. Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:3754, 2008.
- [103] Manzhou Zhu, Christine M. Aikens, Frederick J. Hollander, J. Hollander, George C. Schatz, and Rongchao Jin. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:5883, 2008.
- [104] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, and T. Tsukuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:8608, 2008.
- [105] Yong Pei, Yi Gao, and Xiao Cheng Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:7830, 2008.
- [106] Hannu Häkkinen. *Chem. Soc. Rev.*, **37**:1847, 2008.
- [107] De en Jiang, Weidong Luo, Murilo L. Tiago, and Sheng Dai. *J. Phys. Chem.*, **112**:13905, 2008.
- [108] Olga López-Acevedo, Jaakko Akola, Robert L. Whetten, Henrik Grönbeck, and Hannu Häkkinen. *J. Phys. Chem. C*, **113**:5035, 2009.
- [109] De en Jiang and Sheng Dai. *Inorganic Chemistry*, **48**:2720, 2009.
- [110] De en Jiang, Robert L. Whetten, Weidong Luo, and Sheng Dai. *J. Phys. Chem. C*, **113**:17291, 2009.
- [111] Yong Pei, Yi Gao, Nan Shao, and Xiao Cheng Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**:13619, 2009.
- [112] De en Jiang, Wei Chen, Robert L. Whetten, and Zhongfang Chen. *J. Phys. Chem. C*, **113**:16983, 2009.
- [113] De en Jiang, Michael Walter, and Sheng Dai. *Chem. Eur. J.*, **16**:4999, 2010.
- [114] H. Qian, W. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, and R. Jin. *J. Am. Chem. C*, **132**:8280, 2010.
- [115] Xiaopeng Xing, Bokwon Yoon, Uzi Landman, , and Joel H. Parks. *Phys. Rev. B*, **74**:165423, 2006.
- [116] I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón ans E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M Soler. *Phys. Rev. Lett.*, **81**(8):1600, 1998.

- [117] Peter Maksymovych, Dan C. Sorescu, and John T. Yates Jr. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:146103, 2006.
- [118] Michael Walter, Jaakko Akola, Olga Lopez-Acevedo, Pablo D. Jadzinsky, Guillermo Calero, Christopher J. Ackerson, Robert L. Whetten and Henrik Grönbeck, and Hannu Häkkinen. *PNAS*, **105**:9157, 2008.
- [119] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, and T. Ohta. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:066102, 2003.
- [120] M. G. Roper, M. P. Skegg, C. J. Fisher, J. J. Lee, V. R. Dhanak, D. P. Woodruff, and Robert G. Jones. *Chem. Phys. Lett.*, **389**:87, 2004.
- [121] Yashar Yourdshahyan and Andrew M. Rappe. *J. Chem. Phys.*, **117**:825, 2002.
- [122] P. Crespo, M. A. García, E. Fernández-Pinel, J. de la Venta, J. M. Merino, A. Quesada, A. Hernando, A. Fernández, and S. Penadés. *Acta Physica Polonica A*, **113**:515, 2008.
- [123] I. Arslan and I.A. Balcioglu. *Dyes and Pigments*, **43**:95, 1999.
- [124] D. Masurel, C. Sirlin, and J. Simon. *New J. of Chem.*, **11**:455, 1987.
- [125] R. Zhou, F. Josse, W. Gopel, Z.Z. Ozturk, and O. Bekaroglu. *Appl. Organometallic Chem.*, **10**:557, 1996.
- [126] J.D. Wright, P. Roisin, G.P. Rigby, R.J.M. Nolte, M.J. Cook, and S.C. Thorpe. *Sensors and Actuators B*, **13**:276, 1993.
- [127] T. Muto, T. Wada, T. Sassa, and M. Kimura. *Proc. SPIE*, **5212**:282, 2003.
- [128] X. Li, H. Wang, and H. Wu. *Struct. Bond*, **135**:229, 2010.
- [129] T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, and D. Meissner. *Sol. Ene. Mater. Sol. Cells*, **61**:1, 2000.
- [130] M. Kimura, Y. Sugihara, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, and N. Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **5**:3495, 1999.
- [131] L. Bartels. *Nat. Chem.*, **2**:87, 2010.
- [132] J.V. Barth. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**:375, 2007.
- [133] S. De Feyter and F.C. De Schryver. *Chem. Soc. Rev.*, **32**:393, 2003.
- [134] M. Stohr, M. Wahl, C.H. Galka, T. Riehm, T.A. Jung, and L.H. Gade. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**:7394, 2005.
- [135] L.J. Wan. *Accounts Chem. Res.*, **39**:334, 2006.

- [136] J.K. Gimzewski, E. Stol, and R.R. Schlittler. *Surf. Sci.*, **181**:267, 1987.
- [137] X. Lu, W.K. Hipps, X.D. Wang, and U. Mazur. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**:7197, 1996.
- [138] Y.F. Wang, Y.C. Ye, and K. Wu. *J. Phys. Chem. B*, **110**:17960, *J. Phys. Chem. B*.
- [139] S. Yoshimoto, A. Tada, K. Suto, and K. Itaya. *J. Phys. Chem. B*, **107**:5836, 2003.
- [140] M. Lackinger and M. Hietschold. *Surf. Sci.*, **520**:L619, 2002.
- [141] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, H. Vázquez, M. Brandbyge, and M. Paulsson. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:176802, 2010.
- [142] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W.A. Hofer. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**:3639, 2009.
- [143] J. Mao, H. Zhang, Y. Jiang, Y. Pan, M. Gao, W. Xiao, and H.-J. Gao. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**:14136, 2009.
- [144] P. Jiang, X. Ma, Y. Ning, C. Song, X. Chen, and J.F. Jia Q.K. Xue. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:7790, 2008.
- [145] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, Sh. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu. *Science*, **309**:1542, 2005.
- [146] Z. Li, B. Li, J. Yang, and J.G. Hou. *Accounts of Chemical Research in press; see references therein*, , 2010.
- [147] Sh.-H. Chan, S. Kuck, J. Brede, L. Lichtenstein, G. Hoffmann, and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, **78**:233409, 2008.
- [148] B.W. Heinrich, C. Iacovita, T. Brumme, D.-J. Choi, L. Limot, M.V. Rastei, W.A. Hofer, J. Kortus, and J.-P. Bucher. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**:1517, 2010.
- [149] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W. Hofer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**:1261, 2009.
- [150] Z. H. Cheng, L. Gao, Z.T. Deng, N. Jiang, Q. Lui, D.X. Shi, S.X. Du, H.M. Guo, and H.-J. Gao. *J. Phys. Chem. C*, **111**:9240, 2007.
- [151] Y. Wang, X. Ge, C. Manzano, J. Kröger, R. Berndt, W.A. Hofer, H. Tang, and J. Cerdá. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**:10400, 2009.
- [152] Ch. Hobbs, L. Kantorovich, and J.D. Gale. *Surf. Sci.*, **591**:45, 2005.
- [153] J. Cerdá, M.A. Van Hove, P. Sautet, and M. Salmeron. *Phys. Rev. B*, **56**:15885, 1997.

-
- [154] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz, and K. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:36102, 2010.
- [155] C. Rogero, J.A. Martin-Gago, and J.I. Cerdá. *Phys. Rev. B*, **74**:121404, 2006.
- [156] L. Romaner, D. Nabok, P. Pusching, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl. *New Journal of Physics*, **11**:53010, 2009.

